

ANA MÁRCIA ALTOÉ NIEWEGLOWSKI

**INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO TOLEDO - PR**

CURITIBA

2006

ANA MÁRCIA ALTOÉ NIEWEGLOWSKI

**INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO TOLEDO – PR**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Dr. Adelino Pelissari

CURITIBA

2006

Nieweglowski, Ana Márcia Altoé
Indicadores de qualidade da água na Bacia Hidrográfica
do Rio Toledo / Ana Márcia Altoé Nieweglowski.—Curitiba, 2064.
xvi, 218 f.
Orientador: Adelino Pelissari.
Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Setor de
Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

1. Água-Qualidade - Paraná. 2. Água-Poluição – Paraná
3. Bacias hidrográficas - Paraná. I. Título.

CDU 628.19(816.2)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE FITOTECNIA E FITOSSANITARISMO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
PRODUÇÃO VEGETAL

TERMO DE APROVAÇÃO

PARECER

Os membros da banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – produção Vegetal, reuniram-se para realizar a arguição da Dissertação de MESTRADO, apresentada pela candidata ANA MÁRCIA ALTOË NIEWEGLOWSKI, sob o título “INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TOLEDO-PR”, para obtenção do grau de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

Após haver analisado o referido trabalho e argüido a candidata São de parecer pela “APROVAÇÃO” da Dissertação.

Curitiba, 28 de Julho de 2006.

Professor Dr. Emilio Trevisan
Primeiro Examinador

Professor Dr. José Cavassin Tosin
Segundo examinador

Professor Dr. Ricardo Victória Filho
Terceiro examinador

Professor Dr. Harry Alberto Bollmann
Quarto examinador e co-orientador

Professor Dr. Adelino Pelissari
Presidente da Banca e Orientador.

OFEREÇO

Ao meu pai e à minha mãe,

ao Mário,

***à Malu, minha chefe que como minha mãe também
acreditou!***

*Obrigada pela confiança, e por fazer eu
acreditar que valeu a pena!*

AGRADECIMENTOS

Expresso meus agradecimentos àqueles que colaboraram com a realização do presente estudo, em especial, às seguintes pessoas:

Ao Mário que estimulou-me, compreendeu-me, tolerou-me e de forma efetiva ajudou-me na leitura crítica deste estudo.

Às minhas filhas Maria Luisa e Ana Elisa, a quem tenho uma eterna dívida pelo tempo que delas retirei ao fazer este trabalho.

Ao Professor Dr. Engº Agrônomo Adelino Pelissari, pelo apoio literalmente incondicional.

Ao Professor Prof. Dr. Engº Civil Harry Alberto Bollmann – da PUC-PR, que com grande gesto de bondade e amizade, executou toda a análise estatística e me auxiliou na linha referencial para os resultados deste trabalho.

Às minhas colegas de trabalho diário Bióloga Elenize M. F. M da Silva e Márcia Bosa pela participação e ajuda incondicional, que juntamente com os estagiários de Biologia Michele Flores, Andrey Ivankio e Andrea Ferro do laboratório de Ecotoxicologia do IAP auxiliaram na gerência e realização de ensaios ecotoxicológicos.

Aos colegas da Limnologia do IAP, Engº Químico Renato Brunkow, Biol. MSc. Leda Neiva Dias e Biol. Dra. Rosana da G. N. Loyola pelo apoio nas decisões do projeto PNMA II sempre com opiniões importantes.

Ao Engº Agrônomo MSc Roberto Siqueira Filho, do escritório da SEAB-PR, de Toledo, pelo fornecimento das informações relativas ao comércio de agrotóxicos;

À colega Biol. Íria Mattielo, “*in memoriam*”, pela disponibilidade nas coletas.

Aos colegas do Escritório Regional de Toledo do IAP, Quím. Marilda Menchon Tavares, Quím. Dirce Kieffer e “seu” Minosso pela imensa disponibilidade em providenciar as coletas e análises para a concepção deste trabalho.

Aos colegas dos laboratórios de Físico-química, Cromatografia e Absorção Atômica do IAP, pelo apoio na realização das análises.

A Hosana V. Dordenoni pela amizade e apoio prestado, sem ela efetivamente este trabalho não existiria.

BIOGRAFIA DO AUTOR

ANA MÁRCIA ALTOÉ NIEWEGLOWSKI, filha de Cesario Altoé e de Carmem Feitosa Altoé, nasceu em Venda Nova do Imigrante, Estado do Espírito Santo, ao 06 de janeiro de 1961. É casada com Mário Nieweglowski Filho, mãe de Maria Luisa e Ana Elisa.

Cursou licenciatura em Ciências Biológicas na Universidade Federal do Espírito Santo, e em 1984 recebeu o grau de Biólogo. Recebeu o título de Especialista em Ecotoxicologia pelo Conselho Regional de Biologia – região 3 no ano de 2003.

Desde 1985 é funcionária do Estado do Paraná onde vem atuando no Instituto Ambiental do Paraná-IAP, no laboratório de Ecotoxicologia.

Em março de 2004 iniciou o curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal, no Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo da Universidade Federal do Paraná.

SUMÁRIO

| | |
|---|--------------|
| LISTA DE QUADROS | xx |
| LISTA DE TABELAS | xii |
| LISTA DE GRÁFICOS | xiii |
| LISTA DE FIGURAS | xvi |
| RESUMO | xvii |
| ABSTRACT | xviii |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 HIPÓTESE | 4 |
| 1.2 OBJETIVO GERAL | 4 |
| 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 5 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA..... | 6 |
| 2.1 QUALIDADE DA ÁGUA DE RIOS – A RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 | 6 |
| 2.2 QUALIDADE DA ÁGUA DE RIOS – ASPECTOS CONCEITUAIS | 7 |
| 2.3 QUALIDADE DA ÁGUA – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM, AVALIAÇÃO, E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS. | 16 |
| 2.4 PROCESSOS AMBIENTAIS NAS ÁGUAS NATURAIS | 23 |
| 2.5 QUALIDADE DA ÁGUA E AS ATIVIDADES AGRÍCOLAS | 30 |
| 2.6 O SOLO E OS SEDIMENTOS NA POLUIÇÃO DA ÁGUA | 32 |
| 2.7 VARIÁVEIS DE QUALIDADE DA ÁGUA | 44 |
| 2.7.1 Metais ou elementos-traço | 44 |
| 2.7.1.1 Cobre | 46 |
| 2.7.1.2 Zinco | 48 |
| 2.7.2 Condutividade elétrica | 49 |
| 2.7.3 Turbidez | 50 |
| 2.7.4 Temperatura da água | 51 |
| 2.7.5 Oxigênio dissolvido | 51 |
| 2.7.6 pH | 52 |
| 2.7.7 Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO ₅ dias | 53 |
| 2.7.8 Demanda Química de Oxigênio – DQO | 54 |
| 2.7.9 Sólidos | 55 |
| 2.7.10 Nutrientes | 55 |
| 2.7.10.1 Nitrogênio | 55 |
| 2.7.10.2 Fósforo | 58 |
| 2.7.11 Coliformes | 59 |
| 2.7.12 Toxicidade para organismos aquáticos | 60 |
| 2.7.13 Agrotóxicos | 61 |
| 2.7.13.1 Compostos Organoclorados | 70 |

| | |
|--|----|
| 2.7.13.1.1 Aldrin | 64 |
| 2.7.13.1.2 Dieldrin | 64 |
| 2.7.13.1.3 Endrin | 65 |
| 2.7.13.1.4 Endossulfan | 65 |
| 2.7.13.1.5 Heptachlor | 67 |
| 2.7.13.1.6 Clordano e Nonaclo-ro | 67 |
| 2.7.13.1.7 DD T | 68 |
| 2.7.13.1.8 Dicofol | 69 |
| 2.7.13.1.9 Metoxicloro | 70 |
| 2.7.13.1.10 Lindane ou BHC | 70 |
| 2.7.13.2 Compostos Organofosforados | 71 |
| 2.7.13.2.1 Clorpirifós | 71 |
| 2.7.13.2.2 Diclorvós | 73 |
| 2.7.13.2.3 Triclorfon | 73 |
| 2.7.13.2.4 Malation | 74 |
| 2.7.13.2.5 Paration Etil e Paration Metil..... | 74 |
| 2.7.13.2.6 Dimetoato | 75 |
| 2.7.13.2.7 Dissulfoton | 75 |
| 2.7.13.2.8 Monocrotofós | 76 |
| 2.7.13.2.9 Metamidofos | 76 |
| 2.7.13.3 Compostos Piretróides | 77 |
| 2.7.13.3.1 Cipermetrina | 77 |
| 2.7.13.3.2 Permetrina | 78 |
| 2.7.13.3.3 Deltametrina | 78 |
| 2.7.14 Compostos Herbicidas | 79 |
| 2.7.14.1 Grupo das Triazinas..... | 80 |
| 2.7.14.1.1 Atrazina | 81 |
| 2.7.14.1.2 Bentazona | 82 |
| 2.7.14.2 Grupo das Cloroacetamidas | 82 |
| 2.7.14.2.1 Alacloro | 83 |
| 2.7.14.2.2 Metolaclo-ro | 83 |
| 2.7.14.3 Grupo dos Tiocarbamatos | 84 |
| 2.7.14.3.1 Molinato | 84 |
| 2.7.14.4 Grupo das Dinitroanilinas | 84 |
| 2.7.14.4.1 Pendimentalina | 85 |
| 2.7.14.4.2 Trifluralina | 85 |
| 2.7.14.5 Grupo dos Clorofenoxiacéticos..... | 86 |
| 2.7.14.5.1 Ácido dicloro-fenoxiacético - 2,4 D | 86 |
| 2.7.14.6 Grupo dos derivados da glicina | 87 |

| | |
|---|-----|
| 2.8 CENÁRIO DA BACIA DO RIO TOLEDO | 88 |
| 2.8.1 Algumas características regionais | 88 |
| 2.8.2 Características do município de Toledo e bacia hidrográfica do Rio Toledo | 90 |
| 2.8.3 Presença de resíduos de agrotóxicos no ambiente - Paraná e região de Toledo - PR | 92 |
| 3 METODOLOGIA..... | 98 |
| 3.1 ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE COLETA | 98 |
| 3.2 VARIÁVEIS ESTUDADAS | 103 |
| 3.3 AMOSTRAGEM | 105 |
| 3.4 PROCESSO ANALÍTICO | 108 |
| 3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA | 108 |
| 3.6 IDENTIFICAÇÃO DOS INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS COMERCIALIZADOS NA REGIÃO DE TOLEDO – PR | 116 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 117 |
| 4.1 INDICADORES FÍSICO QUÍMICOS E ECOTOXICOLÓGICOS | 117 |
| 4.1.1 Cobre e Zinco | 120 |
| 4.1.2 Contaminação fecal | 123 |
| 4.1.3 Condutividade elétrica, DBO E DQO | 124 |
| 4.1.4 Série de nutrientes | 128 |
| 4.1.5 Oxigênio Dissolvido e pH | 133 |
| 4.1.6 Sólidos e Turbidez | 136 |
| 4.1.7 Toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i> e <i>Vibrio fischeri</i> | 139 |
| 4.1.8 Temperatura | 142 |
| 4.2 ANÁLISE MULTIVARIADA | 143 |
| 4.2.1 Semelhanças entre as médias e variâncias das séries de dados físico-químicos, microbiológicos e toxicidade aguda..... | 146 |
| 4.2.2 Matriz de correlação linear de Pearson | 153 |
| 4.3 INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS.. | 161 |
| 4.3.1 Resíduos de agrotóxicos no Rio Toledo – PR | 161 |
| 4.3.2 Ingredientes ativos de agrotóxicos em produtos comerciais na região de Toledo – PR | 163 |
| 5 CONCLUSÕES | 172 |
| 6 RECOMENDAÇÕES..... | 174 |
| REFERÊNCIAS | 176 |
| APÊNDICES | 184 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| QUADRO 1 - FONTES NÃO PONTUAIS DE POLUIÇÃO E SEUS EFEITOS..... | 12 |
| QUADRO 2 - ATIVIDADES BÁSICAS ENVOLVIDAS NO DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA.... | 16 |
| QUADRO 3 - INFLUÊNCIA DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS EM ALGUNS ATRIBUTOS E PROCESSOS QUE OCORREM NO SOLO..... | 36 |
| QUADRO 4 - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DOS MECANISMOS DE LIGAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS DE AGROTÓXICOS COM AMBIENTE..... | 39 |
| QUADRO 5 - CLASSIFICAÇÃO DA MOBILIDADE DE ACORDO COM KOC..... | 40 |
| QUADRO 6 - CLASSIFICAÇÃO DA MOBILIDADE DE ACORDO COM LOG KOW E KD | 41 |
| QUADRO 7 - CLASSIFICAÇÃO DA MOBILIDADE DE ACORDO COM A SOLUBILIDADE NA ÁGUA (SW). | 42 |
| QUADRO 8 - CLASSIFICAÇÃO DA MOBILIDADE DE ACORDO COM A PRESSÃO DE VAPOR (P) | 43 |
| QUADRO 9 – INGREDIENTES ATIVOS (TON) MAIS COMERCIALIZADOS, SEGUNDO O TIPO DE PRODUTO E GRUPOS QUÍMICOS MAIS UTILIZADOS NAS CULTURAS DE ALGODÃO, MANDIOCA, MILHO E SOJA NO PARANÁ, NA SAFRA 1998/1999..... | 95 |
| QUADROS 10 - RESÍDUOS DE E AGROTÓXICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO, TRIBUTÁRIO DO LAGO DE ITAIPU –PR. | 97 |
| QUADRO 11 – VARIÁVEIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS DO RIO TOLEDO MONITORADAS E LIMITES INDIVIDUAIS PARA OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS, MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS. | 103 |
| QUADRO 12 – INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS MONITORADOS NO RIO TOLEDO E RESPECTIVOS LIMITES LEGAIS. | 103 |
| QUADRO 13 - CRITÉRIOS DE VOLUME, PRESERVAÇÃO, ACONDICIONAMENTO NO TRANSPORTE E PRAZO PARA ANÁLISE EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOCE. | 110 |
| QUADRO 14 - TÉCNICAS ANALÍTICAS E LABORATÓRIOS ANALISADORES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO RIO TOLEDO -PR..... | 112 |
| QUADRO 15 – NÚMERO DE AMOSTRAS AVALIADAS, NÚMERO E PERCENTUAL DE VIOLAÇÕES AOS LIMITES ESTABELECIDOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA OS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS, MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS MEDIDOS NA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, NO PERÍODO DE 06 DE NOVEMBRO DE 2003 A 04 DE JUNHO DE 2005 | 120 |
| QUADRO 16 – RELAÇÕES ENTRE: DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, NITRIGÊNIO TOTAL KEJDHAL E FÓSFORO TOTAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA DO RIO TOLEDO - PR. | 152 |

| | |
|---|-----|
| QUADRO 17 – TEORES DE RESÍDUO DO AGROTÓXICO ORGANOCOLORADO ENDRIN, PLUVIOSIDADE NA BACIA DO RIO TOLEDO - PR NAS ESTAÇÕES RT01 E RT02, COMPARADOS COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005. | 163 |
| QUADRO 18 – QUANTIDADES DE PRODUTOS COMERCIALIZADOS POR CLASSE DE USO E PERCENTUAL, E VOLUME DE INGREDIENTES ATIVOS E COMBINAÇÕES DESTES UTILIZADOS NA REGIÃO DE TOLEDO – PR, NO ANO DE 2004. | 164 |
| QUADRO 19 – CLASSE DE USO, NÚMERO DE INGREDIENTES ATIVOS E COMBINAÇÕES DESTES COMERCIALIZADOS NA REGIÃO DE TOLEDO - PR, ANALISADOS NA ÁGUA DO RIOTOLEDO – PR, N°. DE INDICADORES COM LIMITE NA RES. CONAMA 357/2005 E N°. DE INGREDIENTES ATIVOS ANALISAVEIS NOS LABORATÓRIOS. | 166 |
| QUADRO 20 – INGREDIENTES ATIVOS E COMBINAÇÕES DESTES EM PRODUTOS COMERCIALIZADOS EM VOLUME ACIMA DE 50 TON. NA REGIONAL DE TOLEDO - SEAB/PR..... | 170 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| TABELA 1 - COMPONENTES PRINCIPAIS, FORMADOS A PARTIR DOS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS, MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS MEDIDOS NA BACIA DO RIO TOLEDO – PARANÁ, NO PERÍODO DE 06 DE NOVEMBRO DE 2003 A 04 DE JUNHO DE 2005..... | 144 |
| TABELAS 2 – MÉDIAS DAS SÉRIES TEMPORAIS DE DADOS DAS VARIÁVEIS MONITORADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETADO RIO TOLEDO – PR. | 147 |
| TABELA 3 – SEMELHANÇA DE MÉDIAS(T) E VARIÂNCIAS (F) DAS SÉRIES TEMPORAIS DE DADOS DAS VARIÁVEIS MONITORADAS EM 3 ESTAÇÕES DE COLETADO RIO TOLEDO/PR. | 149 |
| TABELA 4 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT01 – RIO TOLEDO - PR. | 155 |
| TABELA 5 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT02 – RIO TOLEDO - PR. | 156 |
| TABELA 6 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT01 – RIO TOLEDO - PR. | 157 |
| TABELA 7 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT01, RT02, RT03 E CONJUNTO DE VALORES DAS TRES ESTAÇÕES (RT01+RT02+RT03) – RIO TOLEDO -PR. | 158 |
| TABELA 8 – VARIÁVEIS CORRELACIONADAS COM $R > 0,70$ E NÚMERO DE DADOS DE CORRELAÇÃO $N > 6$ PARA OS ESTAÇÕES DE COLETA MONITORADOS NO RIO TOLEDO –PR. | 159 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|-----|
| GRAFICO 1 - PRECIPITAÇÃO (MM) OBSERVADA DA REGIÃO DE TOLEDO-PR, PARA O PERÍODO DE JUNHO DE 2003 A JUNHO DE 2005. DADOS DO SIMEPAR – PR..... | 119 |
| GRÁFICO 2 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE COBRE E ZINCO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02, E RT03 – JUSANTE DA CIDADE DE TOLEDO – PR, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005. | 121 |
| GRÁFICO 3 – TEORES DE COBRE NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (0,009 mg. L ⁻¹). | 122 |
| GRÁFICO 4 – TEORES DE ZINCO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (0,18 mg. L ⁻¹). | 122 |
| GRÁFICO 5 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE COLIFORMES TOTAIS e <i>Escherichia coli</i> NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 123 |
| GRÁFICO 6 – NÚMERO MAIS PROVÁVEL DE COLIFORMES TOTAIS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (1000 COLIFORMES /100 ml). | 123 |
| GRÁFICO 7 – NÚMERO MAIS PROVÁVEL (NMP) DE <i>Escherichia coli</i> NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005. | 124 |
| GRÁFICO 8 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (μS/cm), NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 125 |
| GRÁFICO 9 – CONDUTIVIDADE NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 126 |
| GRÁFICO 10 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE DBO (mg.L ⁻¹) e DQO (mg.L ⁻¹) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 126 |
| GRÁFICO 11 - DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO – DBO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (5 mg.L ⁻¹). | 127 |

| | |
|--|-----|
| GRÁFICO 12 – DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO (mg.L^{-1}) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 127 |
| GRÁFICO 13 - NITROGÊNIO TOTAL KEJDAHAL, NITROGÊNIO AMONIAAL, NITRITO, NITRATO E FOSFORO TOTAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 128 |
| GRÁFICO 14 – TEORES DE FÓSFORO TOTAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (0,1 mg.L^{-1})..... | 129 |
| GRÁFICO 15 – TEORES DE NITRATO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (10 mg.L^{-1}). | 129 |
| GRÁFICO 16 – TEORES DE NITRITO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (0,1 mg.L^{-1}) | 130 |
| GRÁFICO 17 – TEORES DE NITROGÊNIO AMONIAAL NA ESTAÇÃO DE COLETA RT01, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM OS DIFERENTES LIMITES DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA AS MEDIDAS DE pH OBSERVADAS. | 131 |
| GRÁFICO 18 – TEORES DE NITROGÊNIO AMONIAAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT02, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM OS DIFERENTES LIMITES DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA AS MEDIDAS DE pH OBSERVADAS. | 132 |
| GRÁFICO 19 – TEORES DE NITROGÊNIO AMONIAAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM OS DIFERENTES LIMITES DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA AS MEDIDAS DE pH OBSERVADAS. | 133 |
| GRÁFICO 20 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO – OD, DETERMINADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005. | 133 |
| GRÁFICO 21 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE pH (UNIDADES) DETERMINADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 134 |

| | |
|--|-----|
| GRÁFICO 22 – VALORES DE pH DETERMINADOS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (6,0 a 9,0 UNIDADES DE pH)..... | 135 |
| GRÁFICO 23 – TEORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 – NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE MÍNIMO DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (5,0 mg.L-1)..... | 135 |
| GRÁFICO 24a – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTAIS – ST, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS – STF, SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS-STV (mg/.L-1) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 137 |
| GRÁFICO 24b – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA TURBIDEZ (NTU) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 137 |
| GRÁFICO 25 – TEORES DE SÓLIDOS TOTAIS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (500 mg.L-1)..... | 138 |
| GRÁFICO 26 - TURBIDEZ (NTU) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (100 NTU). | 138 |
| GRÁFICO 27 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA A TOXICIDADE AGUDA PARA <i>Daphnia magna</i> (FTd) E <i>Vibrio fischeri</i> (FTbi) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005..... | 140 |
| GRÁFICO 28 – TOXICIDADE AGUDA PARA <i>Daphnia magna</i> – FTd, NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005. | 141 |
| GRÁFICO 29 - TOXICIDADE AGUDA PARA <i>Vibrio fischeri</i> - FTbi NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005. | 142 |
| GRÁFICO 30 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA A TEMPERATURA NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005. | 143 |
| GRÁFICO 31 – TEORES DE RESÍDUO DE ENDRIN (µg.L-1) NAS ESTAÇÕES RT01 E RT02, NO RIO TOLEDO - PR, RELACIONADOS AO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) DO LABORATÓRIO, PLUVIOSIDADE (mm) NAS 24 E 48 H. ANTERIORES À COLETA E LIMITE MÁXIMO LEGAL (µg.L-1) PARA RIOS CLASSE 2 DA RESOLUÇÃO CONAMA 020/2005. | 162 |
| GRÁFICO 32 – DIFERENCIAL DE COMÉRCIO DE AGROTÓXICOS POR CLASSE DE USO, NA REGIÃO DE TOLEDO – PR, NO ANO DE 2004. | 166 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| FIGURA 1 - O CICLO HIDROLÓGICO. | 9 |
| FIGURA 2 – PADRÕES DE COMPORTAMENTO DA MÉDIA E VARIÂNCIA DE UMA VARIÁVEL EM DUAS ESTAÇÕES DE COLETA DISTINTAS.... | 22 |
| FIGURA 3 - ESQUEMA HIERARQUIZADO DA COMPLEXIDADE RELACIONADA AOS PROBLEMAS DE QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREAS AGRÍCOLAS..... | 31 |
| FIGURA 4 – VISTA AÉREA COM LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE COLETA NA BACIA DO RIO TOLEDO – PR. ESTAÇÃO SOL NASCENTE (RT01), CAPTAÇÃO DA SANEPAR (RT02) E PEDREIRA (RT03) E AFLUÊNCIA NO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO – TOLEDO PR | 100 |
| FIGURA 5 – VISTA AÉREA COM LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE COLETA NA ÁREA RURAL DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR. ESTAÇÃO SOL NASCENTE (RT01), CAPTAÇÃO DA SANEPAR (RT02). – TOLEDO PR..... | 101 |
| FIGURA 7 – FIGURA 6 – VISTA AÉREA COM LOCALIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE COLETA A JUSANTE DA CIDADE DE TOLEDO – PR, RIO TOLEDO (RT03)..... | 102 |
| FIGURA 5 – DENDROGRAMA DE SIMILARIDADE DAS VARIÁVEIS FÍSICO- QUÍMICAS, MICROBIOLÓGICAS E ECOTOXICOLÓGICAS OBTIDAS DAS ESTAÇÕES RT01, RT02 E RT03, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TOLEDO-PR..... | 145 |

RESUMO

INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TOLEDO – PR

O foco deste trabalho foi identificar durante o período amostral, a sensibilidade dos indicadores utilizados, para determinar a poluição causada pelo meio rural na água do Rio Toledo - PR, definindo critérios para a escolha de indicadores no monitoramento rotineiro deste corpo hídrico. Por outro lado, buscar esclarecer a contribuição da atividade agrícola na degradação da qualidade da água. Em paralelo foi realizado um levantamento do volume de agrotóxicos comercializados na região, a partir do relatório de comércio de agrotóxicos da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Paraná, ano de 2004, para conferir a coerência entre a realidade local de uso destes insumos, a capacitação analítica oficial para determinação de resíduos em água, os níveis de detecção e parâmetros analíticos operados nos laboratórios para atender aos limites estabelecidos na Resolução Conama 357/2005. Ao mesmo tempo, pretendeu-se efetuar revisão bibliográfica extensiva a respeito dos indicadores monitorados, sua significância ecológica e fatores ambientais interferentes, relativamente aos processos que ocorrem no solo, sedimentos e água, de maneira a dispor ao público uma explicação técnica para cada um. No desenvolvimento do trabalho, a água do Rio Toledo – PR (bacia hidrográfica do Paraná III) foi analisada em período de ausência de chuva. Com objetivo de definir os indicadores críticos para o monitoramento rotineiro da qualidade da água na bacia foram realizados testes ecotoxicológicos agudos, determinações físico-químicas, microbiológicas e pesquisa de resíduos de agrotóxicos. Foram coletadas amostras simples de água no Rio Toledo em 02 estações localizadas na porção rural (RT01 – Sol Nascente e RT02 - Sanepar) sob influência da atividade agropecuária, e uma estação no exutório da bacia com grande interferência da atividade urbana (RT03 – Pedreira). Apenas três variáveis monitoradas demonstraram sensibilidade aos estímulos da ocupação rural e urbana na bacia hidrográfica do Rio Toledo: Condutividade, Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio. Doze indicadores foram sensíveis apenas ao estímulo da ocupação urbana: Coliformes Totais, Condutividade, Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio, Fósforo Total, Nitritos, Nitratos, Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Total Kjeldahl, Oxigênio Dissolvido, Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis. A incorporação de compostos de Nitrogênio e Fósforo foi mais importante a partir do lançamento de esgotos parcialmente ou não tratados da cidade de Toledo, localizada entre os pontos amostrais RT02 e RT03, do que as contribuições agrícolas observada entre os pontos amostrais RT01 e RT02. Relativamente à pesquisa de resíduos de agrotóxicos, houve a detecção de Endrin (organoclorado proibido), por duas vezes, em concentração acima do limite permitido pela Resolução Conama 357/2005. O levantamento quantitativo do comércio de agrotóxicos, permitiu identificar que a maioria dos ingredientes identificado que os laboratórios não possuem capacitação analítica para determinação de no que se refere aos níveis de detecção necessários para o atendimento dos padrões legais estabelecidos na Resolução Conama 357/2005, que estabelece critérios de qualidade da água.

Palavras-chave: qualidade da água; ecotoxicologia, bacia hidrográfica, agrotóxicos.

ABSTRACT

WATER QUALITY INDICATORS IN THE TOLEDO RIVER BASIN – PARANÁ.

This study focused on the sensitivity of water quality indicators used to assess pollution induced by agriculture use as compared to urban use in the Toledo River basin during a sampling period. The main objective was to define indicators to be used for routine monitoring. This basin is part of the larger Parana River III basin in the western part of the State of Parana, Brasil. A survey of agrochemical use was done using sales figures reported to the state agricultural department during 2004. This was used to assess the coherence between agrochemical usage and (i) the official laboratory capability to determine agrochemical residues in water, (ii) their detection levels, and (iii) analytical parameters available for three laboratories used to verify compliance with CONAMA's Resolution 357/2005. At the same time, a comprehensive literature survey was accomplished focusing on the indicators being monitored, their environmental importance, and other interfering environmental variables. This was done for processes occurring in soils, sediment and water so that their specific scientific bases could be made available to the public. For this study, river water samples were taken during periods without rain. Two sampling stations (RT01 and RT02) were located on largely agricultural parts of the basin, whereas one station (RT03) at the basin outlet included a substantial urban use. Analytical procedures included (i) acute eco-toxicological tests, (ii) those for specific agrochemical residues, and (iii) for several physical, chemical and microbiological parameters. Three indicators proved sensitive to the environmental changes brought about by both agricultural and urban usage: electrical conductivity (EC), biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD). Indicators sensitive to urban usage were: total coliforms, EC, BOD, COD, total phosphorus, nitrite, nitrate, ammonium nitrogen, total Kjeldahl nitrogen, dissolved oxygen, total solids and total volatile solids. Nitrogen compounds and phosphorus became more relevant between sampling stations RT02 and RT03 due to the addition of raw and treated urban sewage, as compared to the agricultural contribution assessed by sampling stations R01 and R02. Two samples contained residues of the agrochemical Endrin above the legal limit established by Resolution 357/2005. The quantitative survey of agrochemical usage revealed that the laboratories do not have the analytical capability to detect most of the active ingredients on those agrochemicals at the levels established by the current standards.

Keywords: water quality, ecotoxicology, river basin, agrochemicals.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do trabalho baseou-se nas informações obtidas no Projeto “MONITORAMENTO QUALI-QUANTITATIVO DOS RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS, COMO SUBSÍDIO PARA A SUA GESTÃO, NA BACIA DO PARANÁ III”, promovido pelo Ministério do Meio Ambiente – MMA através do Plano Nacional do Meio Ambiente – PNMA, sendo esta dissertação um dos produtos.

O foco deste trabalho foi identificar durante o período amostral, a sensibilidade dos indicadores utilizados, para determinar a poluição causada pelo meio rural na água do Rio Toledo, definindo possíveis critérios para a escolha de indicadores no monitoramento rotineiro deste corpo hídrico. Por outro lado, procurou-se esclarecer a contribuição da atividade agrícola na degradação da qualidade da água. Paralelamente foi realizado um levantamento do volume de agrotóxicos comercializados na região, a partir do relatório de comércio de agrotóxicos da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Paraná, ano de 2004, para conferir a coerência entre a realidade local de uso destes insumos e a capacitação analítica oficial para determinação de resíduos em água, e os níveis de detecção e parâmetros analíticos operados nos laboratórios para atender aos limites estabelecidos na Resolução Conama 357/2005. Ao mesmo tempo, pretendeu-se efetuar revisão bibliográfica extensiva a respeito dos indicadores monitorados, sua significância ecológica e fatores ambientais interferentes, relativamente aos processos que ocorrem no solo, sedimentos e água, de maneira a dispor ao público, uma explicação técnica para cada um.

Como parte deste, citamos os argumentos de PNMA II (2002), para a concepção deste trabalho:

“A bacia hidrográfica do Rio Paraná III, onde está localizado o Rio Toledo, constitui-se como uma bacia peculiar em termos de uso e conservação dos recursos hídricos no Paraná. Sua área de drenagem contribui para o reservatório de Itaipu Binacional, apresentando conflitos potenciais pela geração de energia elétrica, intensificação da suinocultura na região, pelas atividades agropastoris já existentes e crescimento urbano.

Para subsidiar as ações de conservação da qualidade das águas frente a este quadro, os instrumentos de outorga e licenciamento das atividades potencialmente poluidoras necessitam de fundamentação técnica respaldada na capacidade assimilativa dos corpos de água receptores.

Conflitando com a necessidade de manter sob controle as cargas poluentes para garantir a operacionalidade da Usina de Itaipu, no âmbito da região da Bacia Hidrográfica do Paraná

III, tem-se dado ênfase ao desenvolvimento regional através da intensificação da suinocultura. No contexto agropecuário nacional, a suinocultura é uma atividade de grande importância por ser predominantemente desenvolvida em pequenas propriedades, gerando renda, alimento e emprego a mais de dois milhões de proprietários rurais. Constitui-se, portanto, num excelente instrumento de interiorização do desenvolvimento, de fixação de mão de obra no meio rural. Além disso, fornece um produto de alta qualidade e rico em nutrientes, produzido de forma higiênica e profissional pela maioria dos criadores nacionais. Estima-se que mais de 12.000 suinocultores paranaenses estejam instalados na região da Bacia Hidrográfica do Paraná III, com cerca de 1,4 milhões de cabeças, e o abate atinge o volume de seis mil animais por dia.

A literatura nos mostra que o esgoto de um suíno equivale ao gerado por aproximadamente 10 habitantes em meio urbano. Nestes termos, a população equivalente da suinocultura seria da ordem de 14 milhões de habitantes, cujos efluentes seriam lançados nos corpos de água nesta bacia.

Mercê a sobreposição da produção agrícola dinâmica incentivada pelo uso intensivo de insumos, o surgimento de pólos agro-industriais para o beneficiamento dos produtos primários gerados tem alavancado o desenvolvimento urbano da região, principalmente ao redor do eixo Foz do Iguaçu, Cascavel, Toledo e Guaíra, onde os indicadores da contaminação têm apresentado, além dos macro-nutrientes provenientes do uso de fertilizantes e dos agrotóxicos empregados no plantio agrícola, a presença significativa de poluentes tipicamente urbanos.”

Na área rural, para viabilizar a produção são utilizados produtos químicos como fertilizantes e agrotóxicos, fazendo recair sobre os agricultores a responsabilidade da contaminação ambiental e perdas ambientais do planeta. Estes muitas vezes desconhecem os riscos dos produtos que utilizam e a melhor técnica de aplicação dos mesmos, ficando reféns da mídia e da sociedade que consome os produtos da agricultura.

Os métodos e equipamentos existentes permitem a determinação de resíduos em limite de detecção acima do estabelecido na Resolução Conama 357/2005, prevê como limite máximo tolerável. Existe dificuldade de se manter uma rede de coleta de amostras em situações de chuva onde há o escoamento superficial com carreamento de resíduos para os rios por causa de questão logística envolvida no procedimento. As instituições oficiais não dispõem de uma rede de informação estruturada que permita reconhecer com facilidade as épocas de intensificação da aplicação de produtos nas lavouras, tecnologia de aplicação de produtos agrotóxicos utilizados nas bacias hidrográficas e o estado de conservação dos solos. O custo de análise por amostra é outro fator limitante.

Os agrotóxicos, uma vez aplicados exercem a função de controle específico, mas excedem esta função quando dispersados no meio ambiente com difícil contenção de danos. Os métodos inadequados de aplicação podem acarretar o desperdício de produto caso os

equipamentos sejam inadequados ou mal regulados. Associados aos fatores climáticos, de conservação de solo, proximidade de cursos d'água, sistema de produção adotado nas propriedades e características do produto aplicado, podem resultar na presença ou ausência de resíduos no ambiente por tempo superior ao prescrito na bula do produto.

Existe a demanda permanente às instituições ambientais, por parte da sociedade, sobre a condição da contaminação dos recursos hídricos pela poluição industrial, de esgotos domésticos e de agrotóxicos. A população das cidades, que utiliza a água de abastecimento proveniente de áreas rurais, freqüentemente denuncia a contaminação dos rios que as abastecem com insumos utilizados na agricultura, cabendo aos órgãos públicos a responsabilidade de monitorar a presença destes resíduos na água.

A FAO (1996, p. 61) cita que nos países em desenvolvimento as instituições ambientais têm nos seus cronogramas, protocolos de monitoramento de agrotóxicos na água. Existem dificuldades relacionadas às técnicas analíticas, amostragens nas épocas críticas (em épocas de chuva e uso dos produtos) e alto custo de análises. No Paraná a situação confere com a descrição do problema realizada pela FAO (1996), pois existe grande dificuldade nas instituições públicas em esclarecer a origem das contaminações. A determinação da presença de resíduos de agrotóxicos na água depende de alta tecnologia, que a maioria dos laboratórios oficiais não dispõem. Também não estão disponíveis as técnicas analíticas para medir todos os 450 ingredientes ativos registrados no Paraná. As metodologias analíticas implantadas medem especialmente os resíduos de produtos organoclorados e seus metabólitos, cujo uso é proibido. Os produtos mais modernos que tem características de baixa persistência no ambiente não são analisados.

Relativamente à poluição das águas, a predição de peritos é que este recurso está atualmente em uma situação que não poderá ser remediada ainda por muito tempo, simplesmente pelo efeito de diluição dos compostos tóxicos por meio da água existente, pois tem seu volume quase todo utilizado em algumas regiões. Em muitos países a qualidade da água superficial será a principal limitação para o desenvolvimento sustentável no início do século XXI: "A poluição causará o declínio das fontes sustentáveis de alimento (pesca de água doce e salgada)." (FAO, 1996 p.7).

1.1 HIPÓTESE

Em bacia hidrográfica com atividade agrícola e interferência urbana, é possível determinar, por meio de monitoramento da qualidade da água em amostragem simples, indicadores químicos e biológicos críticos para a determinação da qualidade da água desta bacia.

1.2 OBJETIVO GERAL

Determinar os indicadores críticos para o monitoramento da qualidade da água do Rio Toledo, utilizando testes ecotoxicológicos, análises cromatográficas para os ingredientes ativos de agroquímicos, análises físico-químicas e microbiológicas, bem como elaborar documentação de apoio relativa aos processos ambientais que ocorrem no solo, sedimentos e água, de maneira a dispor ao público, uma explicação técnica de fácil compreensão ao público para cada elemento pesquisado.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo principal fosse alcançado foi necessário:

- verificar a diferença de qualidade da água em decorrência de diferentes ações antrópicas no meio urbano e meio rural;
- determinar dentre as variáveis físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas, aquelas indicadoras para a qualidade da água na Bacia Hidrográfica;
- determinar, dentre os métodos estatísticos utilizados, o mais apropriado;
- pesquisar a presença de resíduos de agrotóxicos na água dentro da possibilidade analítica dos laboratórios;
- determinar, por meio de consulta a três laboratórios de Curitiba que realizam análise cromatográfica para agrotóxicos de água *in-natura*, os ingredientes ativos de agrotóxicos analisados e o limite de detecção dos métodos;
- comparar os resultados obtidos com os padrões legais;
- contabilizar o volume e ingredientes ativos comercializados na região de Toledo - PR

no ano de 2004 a partir dos relatórios de comércio de agrotóxicos da Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento do Paraná;

- comparar a realidade local de uso de agrotóxicos e a existência de limites estabelecidos na Resolução Conama 357/2005;
- indicar a importância do processamento de informações secundárias relativamente ao uso de insumos agrícolas, para a determinação de indicadores ambientais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 QUALIDADE DA ÁGUA DE RIOS – A RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005

A Resolução número 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama, dispõe sobre a classificação de corpos de água, dá diretrizes para o enquadramento dos mesmos e estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências (BRASIL, 2005). Para tal considera dentre outros os argumentos:

- “que a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável;
- que tem função ecológica;
- que a natureza tem valor intrínseco;
- que a saúde, o bem estar humano e o equilíbrio ecológico não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas.”

Para garantir essas premissas, ainda em BRASIL (2005), os corpos hídricos foram classificados em águas doces, salobras e salinas, os quais integram 13 classes de uso conforme a qualidade requerida para os usos preponderantes. Para as águas doces, estão estabelecidas cinco classes, as quais podem ter os respectivos usos abaixo listados:

- “Classe Especial – destinada ao abastecimento para consumo humano com desinfecção, preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, preservação do equilíbrio natural em unidades de conservação de proteção integral;
- Classe 1 – podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado, proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças consumidas cruas e à proteção de comunidades aquáticas em áreas indígenas;
- Classe 2 - podem ser destinadas à destinada ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças, frutíferas, parques e jardins e a aquicultura ou atividade pesqueira;
- Classe 3 – podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento avançado, à irrigação culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e dessedentação de animais;
- Classe 4 - pode ser destinada à navegação e à harmonia paisagística. “

Para as classes acima descritas, existem padrões individuais para diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas. Como reforço, e permitindo a investigação de substâncias

não listadas, os parágrafos do Artigo 7º, BRASIL (2005), estabelecem que:

- “eventuais interações entre as substâncias, especificadas ou não na Resolução 357/2005, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração no comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, bem como de restringir os usos preponderantes previstos”.
- devem ser monitorados indicadores não estabelecidos para os quais haja suspeita de contaminação;
- A qualidade dos ambientes aquáticos pode ser avaliada por indicadores biológicos;
- As possíveis interações entre os contaminantes não listados na Resolução, passíveis de causar danos aos seres vivos devem ser investigados utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos ou outros métodos cientificamente reconhecidos.”

Até março de 2005 estava em vigor a Resolução Conama 020/1986 cujos critérios foram base para o enquadramento dos corpos de água do Paraná em classes de uso. Esta Resolução foi revista e reeditada em 2005, mas manteve a classificação dos corpos de água. Dentro deste aspecto a bacia do Paraná III e seus afluentes , inclusive o Rio Toledo, foram enquadrados como Classe 2 de acordo com a Portaria Surehma nº. 10, de 10 de setembro 1991 (PARANÁ, 1996).

2.2 QUALIDADE DA ÁGUA DE RIOS – ASPECTOS CONCEITUAIS

Do ponto de vista histórico, os primeiros estudos científicos de qualidade da água foram realizados na Inglaterra nos anos de 1840 para entender as causas das epidemias de febre tifóide e cólera. Por volta de 1910, apareceram as primeiras pesquisas para entender a relação entre efluentes industriais, saúde humana e recursos pesqueiros. A partir dos anos 50, os legisladores iniciaram o estabelecimento de normas para proteção dos ambientes aquáticos. (CANADÁ, 1994, p.7).

A água que chega aos nossos rios é produto do ciclo hidrológico. A energia solar aquece a água, faz com que esta evapore, seja transportada pelo vento, condensada e precipitada. No solo, a ação da gravidade leva esta água para os pontos mais baixos do terreno, até chegar aos rios e oceanos, sendo que, parte dessa água atinge os lençóis subterrâneos por infiltração. No ciclo hidrológico, o processo de evaporação e precipitação age como um gigantesco destilador. A partir da condensação inicia-se o processo de contaminação com a dissolução de gases nas gotas da chuva, e no solo a água dissolve uma série de

substâncias presentes (PORTO *et al.* 1992, p.27) e (CANADÁ, 1995 p. 14).

O termo bacia hidrográfica se refere a um compartimento geográfico natural delimitado por divisores de água. Esta é drenada para um curso de água principal e seus afluentes onde cada bacia hidrográfica interliga-se com outra de ordem superior, constituindo com relação à última, uma sub-bacia (MARQUES e SOUZA, 2005, p.166).

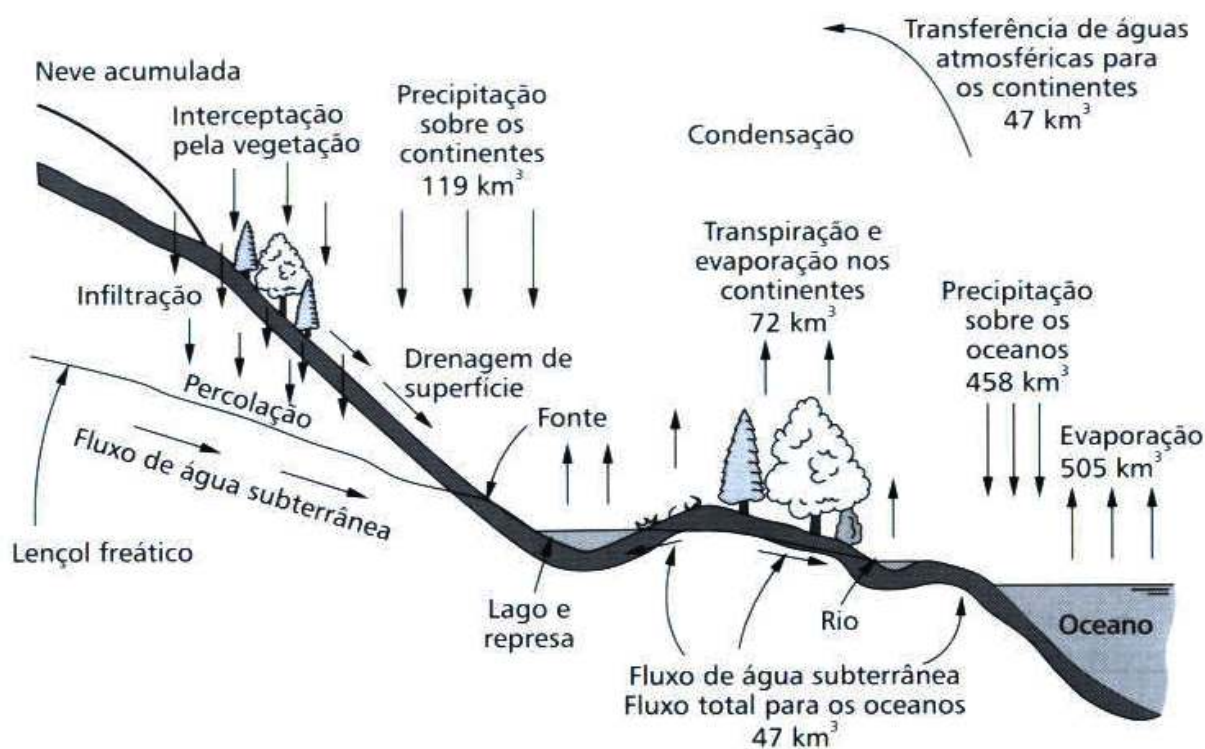
Na bacia hidrográfica, os processos hidrológicos possuem duas direções predominantes de fluxo: vertical e longitudinal. No processo vertical, estão representados a precipitação, a evapotranspiração e a umidade no solo. No horizontal, está o escoamento superficial, rios e escoamento subterrâneo (FIGURA 1). Os balanços de água na bacia, são dependentes inicialmente dos processos verticais, onde a radiação solar atinge a superfície sendo parte absorvida e parte refletida. A proporção entre a energia refletida e a energia total é denominada albedo. Dependendo do tipo de superfície onde a luz é refletida, da estação do ano e da hora do dia o albedo será diferente. O albedo de uma superfície líquida é cerca de 5-7%, de uma floresta tropical 12 % e para uma pastagem 15 a 20%. Dessa forma, quanto maior a superfície (como no caso das folhas de uma floresta ou pastagem), maior a retenção de água durante a precipitação. A evaporação da água retida pelas folhas ocorrerá quando houver potencial para evaporação, e quando esta tiver evaporado, dar-se-á início à evapotranspiração onde a água é retirada do solo pelas raízes (TUCCI, 2003).

Em função da capacidade de infiltração do solo, a água pode escoar superficialmente ou infiltrar. Esta situação é dependente de fatores como o teor de umidade existente, características do solo e sua cobertura. A água infiltrada pode percolar para armazenamento em aquíferos subterrâneos, ou gerar canais internos ao solo num escoamento sub superficial até os cursos de água. Em épocas de seca são os aquíferos que perenizam os rios. O uso do solo determina a capacidade de infiltração. Nas florestas a infiltração é alta, sendo baixo o escoamento superficial. Os solos desprotegidos, como por exemplo: estradas, áreas de pisoteio de animais, sofrem forte compactação reduzindo a capacidade de infiltração. Solos argilosos têm alta capacidade de retenção e infiltração de água enquanto secos. No entanto, quando recebem umidade excessiva podem tornar-se quase impermeáveis. (TUCCI, 2003).

De acordo com MARQUES e SOUZA (2005, p.166), fazem parte da bacia hidrográfica as zonas de erosão e as zonas de sedimentação. As zonas de erosão, são as vertentes e declives com comprimento favorável aos processos erosivos, podendo ser acelerado pelo uso

indevido, sendo responsáveis pelo carreamento de sedimentos para os rios e reservatórios, podendo causar assoreamento e Turbidez.

FIGURA 1 - O CICLO HIDROLÓGICO.



FONTE: TUNDISI (2003).

As zonas ripárias (mata ciliar) e áreas de recargas hídricas, são de importância particular na manutenção da qualidade e quantidade de água. As áreas de recarga hídrica são responsáveis pela acomodação da água que precipita e penetra no solo, para depois serem descarregadas nos rios. Nestas áreas, geralmente os solos são profundos, permeáveis e o relevo é suave. São áreas muito sensíveis a ações antropogênicas e com uso restrito, pois as modificações afetam a quantidade e qualidade da água que chega ao solo e ao lençol freático. São sensíveis à contaminação por agroquímicos que podem atingir o lençol por meio da percolação. Nas zonas ripárias, as matas ciliares tem papel de barreira física entre ambiente terrestre e aquático, possuindo a função de filtro da água de escoamento das adjacências onde ficam retidos sedimentos, produtos tóxicos, nutrientes eutrofizantes (até 80% do Fósforo e 89% do Nitrogênio). As matas ciliares permitem estabilidade das margens, pois a água superficial

fica retida na serapilheira, que age como uma esponja permitindo a lenta infiltração da água. Esta, por sua vez, em solos florestais, pode ser de 10 a 15 vezes maior do que uma pastagem e 40 vezes mais que um solo desprovido de vegetação (MARQUES e SOUZA, 2005, p.161-175).

Ainda, PORTO *et al.* (1992, p.32) e CANADÁ (1995, p.14) estabelecem que a água da chuva quando atinge o solo faz o arraste de produtos diversos até os rios e oceanos. Estes produtos podem ser compostos de íons diversos como: Cálcio, Magnésio, Potássio, Bicarbonatos, Nitratos, entre outros, e ainda, compostos orgânicos oriundos da decomposição da matéria orgânica vegetal e animal, também, despejos de resíduos de áreas urbanas e agrícolas que podem incluir compostos orgânicos sintéticos como detergentes, agrotóxicos e solventes. Os seres vivos podem alterar a composição da água através da produção e consumo de CO₂ e O₂ pelas algas, regulando o pH, concentrações de Carbonato e Bicarbonato de Cálcio. (CANADÁ, 1994 p. 15).

A qualidade da água, portanto, é influenciada pela litologia da região, do clima, da vegetação circundante, do tipo de solo e do ecossistema aquático. A temperatura e os ventos que influenciam no processo de decomposição das rochas e na erosão do solo determinará parte dos elementos que compõem a água (MARQUES e SOUZA, 2005 p.161).

O termo “fontes não pontuais” e “pontuais” de poluição foi estabelecido para definir os tipos de entrada dos poluentes no meio ambiente. As fontes não pontuais representam os despejos oriundos de atividades humanas para as quais os poluentes não tem entrada definida nos corpos de água receptores, sendo de difícil identificação medição e controle. Ao contrário, fontes pontuais representam os lançamentos das atividades onde as águas residuárias são dirigidas diretamente para os cursos de água, onde podem ser medidas e controladas. (FAO, 1996, p. 11).

O banco de dados da Sociedade Americana de Química tem a indicação de que em 1993 existiam reconhecidamente 13 milhões de substâncias químicas identificadas, sendo que, 500.000 novos compostos estavam sendo incluídos anualmente. Estudos no ecossistema dos Grandes Lagos (Estados Unidos) indicam que lá existem mais do que 200 poluentes químicos no sedimento e na água. Devido à sobrecarga de substâncias tóxicas que inclui compostos de origem agrícola e não agrícola, torna-se muito difícil separar os efeitos ao homem e aos ecossistemas dos muitos compostos lançados de forma intencional ou não (FAO, 1986, p. 44). A Organização Mundial da Saúde (OMS) considera a água poluída a maior causa de doenças,

miséria e morte. As bactérias mais comuns encontradas são as de origem fecal, oriundas de excretas humanas sem tratamento ou mal tratadas. Além disso, está determinado que os níveis de compostos nitrogenados nas águas subterrâneas tem aumentado, podendo colocar 10% da população que consome Nitrato acima de 10 mg.L⁻¹ ao risco da meta-hemoglobinemia. À lista de problemas pode mais atualmente, ser adicionada a disrupção hormonal (disrupção endócrina) em peixes, outros animais e humanos. (FAO, 1996 p.21).

Está descrito em CANADÁ (1994 p.7), que uma das principais razões para o monitoramento da qualidade da água é a avaliação da influência humana nos ecossistemas aquáticos. A determinação do tipo de monitoramento a ser adotado é dependente da presença de fontes de poluição (descargas pontuais e não pontuais). A presença de efluentes e esgotos pode ser a maior causa de impacto, sendo mais facilmente identificada e ter o impacto minimizado com o uso da tecnologia. De outro lado, as fontes não pontuais ou difusas, como as chuvas ácidas, descargas de sólidos da agricultura com seus poluentes agregados (nutrientes e agrotóxicos) e escoamento superficial urbano, são de difícil identificação e requerem uma extensa matriz analítica. A mudança da qualidade da água provocada por estas e outras atividades podem ter efeitos cumulativos, são de difícil identificação e ter a remediação dificultada pela grande fonte de impactos envolvidos.

Segundo BOLLMANN e CARNEIRO (2005, p.221), na contaminação das águas superficiais os principais poluentes que causam riscos são:

- “Sólidos em suspensão e dissolvidos que transportados pelo escoamento superficial rural e urbano causam Turbidez nas águas”;
- Material orgânico: proveniente de atividades rurais, industriais e urbanas pontuais ou difusas, reduzindo a disponibilidade do Oxigênio dissolvido para a biota do meio aquático;
- Nutrientes: principalmente Nitrogênio e Fósforo, promovendo um rápido e intenso crescimento na produção primária dos reservatórios e outros problemas associados;
- Metais pesados, poluentes orgânicos e outras substâncias perigosas: que acumulam nos sedimentos e na biota do ecossistema;
- Bactérias e vírus potencialmente causadores de doenças.”

O documento da FAO (1996, p. 9-10) sumariza com os indicadores do QUADRO 1, as classes de fontes não pontuais de poluição na atividade agrícola e urbana. Com critérios semelhantes PORTO *et al.* (1992, p.29) descrevem os impactos causados pelas atividades humanas nos recursos hídricos.

BOLLMANN e MOTTA MARQUES (2000, p. 37-60), discutem as formas de estruturação de indicadores de qualidade de águas, indicando instrumentos passíveis de

utilização para interpretação dos resultados de monitoramento. É observado pelos autores a diversidade de informações numa função multivariada dos aspectos físicos, químicos, climatológicos, geomorfológicos, antrópicos e outros, os quais devem ser analisados de maneira agregada, de forma a possibilitar uma pronta interpretação e o reconhecimento de tendências ao longo do tempo. No referido documento é manifestada a preocupação com a criação de indicadores, pois existe a demanda por uma escala de valores diferenciada conforme o uso da água. Os indicadores, de forma estanque podem homogeneizar critérios, qualificando o corpo de água para um determinado uso, deixando de fora outros.

QUADRO 1 - FONTES NÃO PONTUAIS DE POLUIÇÃO E SEUS EFEITOS.

Continua.

| Fonte | Efeito | Contaminantes |
|--|--|--|
| Estábulos para animais confinados; Irrigação; cultivos; pastagens; leiterias; hortas; aquicultura. | <ul style="list-style-type: none"> - Escorrimento superficial provenientes de todos os tipos de agriculturas poluindo a água superficial e subterrânea. (...); - Em muitos países o crescimento da aquicultura tem se configurado o maior problema de poluição, - Carreamento de sais, nutrientes e agrotóxicos. - tubos de drenagem carregam rapidamente os lixiviados tais como o Nitrogênio para as águas superficiais. | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio; - metais pesados; - patógenos; - sedimentos; - resíduos de agrotóxicos; - aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| Sistema de tratamento de esgotos rurais | <ul style="list-style-type: none"> - Sobrecarga e mal funcionamento de sistemas sépticos deixando escorrer sobre o solo ou infiltrar para águas subterrâneas. | Fósforo, Nitrogênio, patógenos de origem fecal. |
| Disposição de resíduos líquidos | <ul style="list-style-type: none"> - A disposição de resíduos de estações de tratamento de efluentes urbanos e industriais. | Patógenos, metais e compostos orgânicos. |
| Transportes | <ul style="list-style-type: none"> - Rodovias; - ferrovias; - dutos; - hidroelétricas. | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio; - metais pesados; - sedimentos; - contaminantes orgânicos; - agrotóxicos (especialmente herbicidas). |

QUADRO 1 - FONTES NÃO PONTUAIS DE POLUIÇÃO E SEUS EFEITOS.

| Fonte | Efeito | Contaminantes |
|--|---|---|
| Uso residencial, comercial e industrial. | <ul style="list-style-type: none"> - Escorrimento superficial urbano; - trasbordamento de estações de tratamento de esgotos; - escoamento de poluentes dirigidos diretamente ao corpo de água ou canais de escoamento. | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio; - metais pesados; - patógenos; - sedimentos; - resíduos de agrotóxicos; - aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio; - óleos e graxas; - material fecal; - contaminantes orgânicos (ex. Compostos aromáticos polinucleares - PAHs e Bifenilas policloradas - PCBs). |
| Extração mineral | <ul style="list-style-type: none"> - Escorrimento de minas e restos de mina (escórias) | <ul style="list-style-type: none"> - Sedimentos; - ácidos; - metais pesados; - óleos e graxas; - contaminantes orgânicos; - outros sais. |
| Uso recreacional | Restos e águas sujas de barcos recreacionais | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio; - metais pesados; - sedimentos; - patógenos. |
| Reflorestamentos | Aumento do escoamento superficial nas terras aradas. | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio; - sedimentos; - agrotóxicos.. |
| Disposição de resíduos sólidos | Contaminação da água superficial e subterrânea por lixiviados e gases. | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio; - metais pesados; - patógenos; - contaminantes orgânicos. |
| Dragagem | Dispersão de sedimentos contaminados, vazamento de áreas de contenção. | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio - metais pesados; - contaminantes orgânicos. |
| Deposição atmosférica | Transporte de poluentes deposição na superfície do solo e águas. | <ul style="list-style-type: none"> - Fósforo; - Nitrogênio; - metais pesados; - contaminantes orgânicos. |

FONTE: FAO (1996, p. 9).

Na atualidade o monitoramento da qualidade da água proporciona um amplo campo de participação e divulgação de conhecimentos na sociedade, fornecendo ferramentas para a compreensão do meio ambiente e tomadas de decisão. A função educacional inclui a remoção de barreiras para o entendimento apresentado pelas terminologias científicas, aumento do conhecimento da questão. Estas informações podem ser repassadas ao público para entendimento do ambiente local além de monitorar as mudanças ambientais provocadas por ações antropogênicas e efeitos positivos das medidas mitigadoras adotadas na bacia. Permite identificar os locais mais degradados com necessidade de remediação mais urgente e pesquisas mais aprofundadas sobre a presença de contaminantes especiais e fontes de poluição (CANADÁ, 1994 p.9-10).

BOLLMAN *et al.* (2005 p.2) faz as seguintes considerações a respeito do monitoramento da qualidade da água:

“Tanto o ambiente natural quanto o antrópico, são extremamente complicados, envolvendo fenômenos variantes no tempo, não-lineares, com fases múltiplas, inter-relacionamentos e propriedades determinísticas e aleatórias. Configuram, portanto, sistemas complexos que tem sido freqüentemente decompostos e estudados em partes, cada qual segundo sua própria ótica. Este é o caso apresentado pelas aproximações físico-química, bacteriológica e ecotoxicológica, que procuram diagnosticar o *status quo* da qualidade das águas dos mananciais superficiais, utilizando cada um seus métodos investigativos próprio”.

[...]

“Na verdade, todos os recursos empregados para materializar noções de qualidade são passíveis de críticas e reparos. Não há medida padrão que possa ser usada independentemente do tempo e do espaço e que possa ser compreendida da mesma maneira por todos sem que sejam suscitadas dúvidas sobre o instrumento que se está usando como indicador. Não se pode esquecer que os padrões de qualidade ambiental variam entre a cidade e o campo, entre regiões de diferentes países, entre cidades de um mesmo país, e entre áreas de uma mesma cidade.”.

[...]

“Tradicionalmente, os poluentes lançados direta ou indiretamente nos corpos de água têm sido mais bem reconhecidos por suas características físico-químicas. A noção clássica de contaminação envolve a presença de substâncias potencialmente nocivas nas águas, e a determinação da presença e concentração destes elementos tem sido fundamentada quase que exclusivamente em avaliações físico-químicas baseadas no reconhecimento de poluentes específicos em pontos amostrais determinados. Desconsidera-se, assim, o seu efeito nas comunidades aquáticas bem como a capacidade que os organismos vivos têm de atuar ativamente na manutenção do equilíbrio geral do ecossistema impactado”.

Para contrapor a esta linha, alguns estudos puramente biológicos tentam identificar indicadores que objetivam monitorar a integridade das populações envolvidas, através da análise do efeito combinado dos vários processos potencialmente prejudiciais sobre uma única espécie (bioindicador) ou sobre a estrutura das populações.”.

[...]

“Esta mudança conceitual propiciou o desenvolvimento de critérios e padrões de qualidade (ou da alteração da sua qualidade) baseados em características biológicas do ecossistema que tem sido acessadas através de indicadores biológicos. Em contraposição ao caráter específico e limitado das abordagens físico-químicas,

biocritérios são variáveis-resposta que tratam das conseqüências da poluição, integrando o efeito de vários poluentes no equilíbrio das populações, combinando diversas causas aos múltiplos efeitos observados nas comunidades aquáticas em sua organização ou fisiologia, permitindo-se acessar com maior abrangência a verdadeira significância ecológica das alterações da qualidade da água. Neste caso os testes de toxicidade aguda ou testes de toxicidade crônica são métodos aplicáveis na avaliação de amostras ambientais em laboratório. Assim como a anterior, esta aproximação também é limitada em sua utilidade, uma vez que, as variáveis monitoradas apenas procuram representar os efeitos dos processos impactantes na biota local, e não refletem o estado geral do ecossistema entendido como composto por elementos bióticos e abióticos”.

[...]

“Uma avaliação criteriosa da qualidade das águas requer uma estrutura metodológica que seja capaz de integrar variáveis representativas dos processos alteradores das suas condições estruturais, bem como das respostas à ação dos estímulos externos, que podem variar (em escala) do nível de espécie ao ecossistêmico. As abordagens baseadas em uma visão sistêmica da realidade têm procurado integrar aspectos físico-químicos e biológicos, estabelecendo métodos de investigação que combinem variáveis de causa e efeito através de estruturas multimétricas. Esta nova visão metodológica, longe de significar uma ruptura em relação aos processos tradicionais de monitoramento, procura integrar suas potencialidades. Utiliza, para isto, instrumentos matemáticos e estatísticos que possibilitem a agregação de informações de naturezas diversas, de modo que, quando ponderadas conjuntamente, possam refletir o estado geral do ecossistema”.

As decisões do agricultor, que podem influenciar a conservação ambiental são ocasionadas por fatores específicos, como por exemplo, o tipo de cultura e as técnicas de manejo do solo incluindo o uso de fertilizantes e agrotóxicos. Estas decisões normalmente são baseadas nas melhores técnicas de manejo disponíveis nas condições locais, de forma que maximizem os retornos econômicos. No entanto, uma abordagem sistêmica da propriedade agrícola, considerando os fatores humanos que determinam o uso de técnicas mais ou menos agressivas ao meio ambiente deveria ser considerada, anteriormente ao julgamento e a proposição de mudanças para o agricultor. Neste caso BRANDENBURG (1999, p. iv considera a “necessidade de se abordar a unidade de produção agrícola com os conhecimentos da sociologia, da antropologia, da abordagem interdisciplinar e de se considerar a questão ambiental”. Ainda, RODRIGUES (1998, p. 3) relaciona os princípios fundamentais sobre os quais há um grande consenso quanto às abordagens que deveriam ser feitas em estudos de contexto da inserção da propriedade rural nas pesquisas relacionadas a estas:

- Partir das condições reais dos agricultores para definir as ações/projetos de desenvolvimento;
- Fazer a abordagem sistêmica – global e sintética – dessa realidade;
- Tomar o sistema de produção como unidade básica de análise;
- Entender os níveis de organização, isto é, o funcionamento dos subsistemas e as suas inter-relações;
- Considerar a análise das práticas agrícolas como a base da compreensão dos sistemas de produção, o que significa considerar que os agricultores têm boas razões para fazer o que fazem;
- Valorizar o saber camponês e descobrir a racionalidade das suas ações;
- Buscar a coerência entre os objetivos das instituições e os objetivos dos

- agricultores;
- Adotar novos procedimentos, nos quais o agricultor é o ator central das mudanças técnicas e do processo de desenvolvimento;
- Incluir os agricultores na concepção, execução e avaliação dos projetos, posto que eles sejam os verdadeiros tomadores das decisões e sofrerão os riscos inerentes;
- Formar os agricultores e propiciar meios para que se organizem;
- Considerar mudanças técnicas e mudanças socioeconômicas como interdependentes;
- Considerar a necessidade de se ter políticas próprias às condições dos agricultores pobres;
- Considerar a dinâmica dos sistemas e as condições econômicas, ecológicas e técnicas da sua reprodução.

2.3 QUALIDADE DA ÁGUA – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM, AVALIAÇÃO, E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.

As decisões a serem tomadas na implantação de uma rede de coleta de dados para amostras de água nas ações de monitoramento foram listadas por DERÍSIO (1992, p.63) e estão descritas no QUADRO 2.

QUADRO 2 - ATIVIDADES BÁSICAS ENVOLVIDAS NO DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA.

continua.

| Atividades | Detalhamento |
|-------------------------------|---|
| Definição da rede | <ul style="list-style-type: none"> - Localização das estações; - escolha dos indicadores; - fixação da frequência de amostragem. |
| Coleta das amostras | <ul style="list-style-type: none"> - técnicas de amostragem; - medidas de campo; - local da coleta; - preservação e conservação das amostras; - transporte das amostras. |
| Análises de laboratório | <ul style="list-style-type: none"> - métodos de análise para cada parâmetro - operacionalização da análise; - controle da Qualidade analítica; - emissão de relatórios de análise; - registro dos dados. |
| Processamento das Informações | <ul style="list-style-type: none"> - recebimento dos dados de laboratório e de campo; - triagem e verificação da consistência dos dados; - Armazenamento dos dados; |

QUADRO 2 - ATIVIDADES BÁSICAS ENVOLVIDAS NO DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA.

conclusão.

| Atividades | Detalhamento |
|--------------------------|--|
| Análise das informações | <ul style="list-style-type: none"> - definição do método de avaliação estatístico a ser utilizado; - execução dos procedimentos estatísticos, - interpretação dos resultados; - análises das séries temporais; - aplicação de índices e / ou modelos de qualidade, se for o caso. |
| Utilização da informação | <ul style="list-style-type: none"> - elaboração de relatórios; - disponibilização das informações para o público alvo. |

FONTE: DERISIO (1992, p.63).

Mais atual, CANADÁ (1992, p. 41) e BRITISH COLUMBIA (1998), fazem as seguintes recomendações relativas aos cuidados de coleta:

- Tomar o posicionamento geográfico da estação com GPS (Global Positioning System), garante que a coleta ocorra sempre no mesmo ponto;
- para pequenos rios, as amostras devem ser tomadas na seção do rio onde a água está bem misturada;
- as medições passíveis de serem feitas em campo devem ser feitas “*in-situ*”;
- os frascos para acondicionamento das amostras devem apresentar as características específicas requisitadas para o parâmetro (vidro, vidro âmbar, plástico) e lavados de acordo com as especificações dos métodos analíticos, além de serem usados apenas para coleta de água;
- os preservantes de amostras (ácidos ou bases) devem estar dentro da validade, ter preparação recente e estar acondicionados em frascos apropriados;
- os métodos de preservação devem ser seguidos à risca;
- a possibilidade de uso de preservantes equivocados, ou de contaminar as soluções estoque, pode ser minimizada pela preservação de todas as amostras para um determinado parâmetro em uma única operação;
- os frascos devem ser mantidos em local limpo, longe do pó. Os coletores não devem fumar durante o processo. Deve ser evitado contato com produtos de

petróleo (gasolina, óleo, fumaça de exaustores, respingos de óleo e fumaça de barcos) são fontes primárias de contaminação;

- frascos estéreis para análises microbiológicas precisam ser mantidos dessa forma até a amostra ser coletada;
- a Condutividade elétrica não deve ser tomada após a medição do pH, pois o KCl se difunde da célula de medição para a amostra e alterar a Condutividade elétrica original;
- as amostras não devem ficar sob a luz solar. Devem ser mantidas em lugar refrigerado e escuro;
- as amostras devem ser enviadas ao laboratório o mais rápido possível, respeitando-se os prazos para o início das análises;
- amostras em duplicata devem ser tomadas para testar a reprodutibilidade dos resultados, a pureza dos agentes preservantes, avaliar a contaminação dos frascos de coleta e outros materiais utilizados e dessa forma determinar os erros sistemáticos e aleatórios que possam ocorrer;
- aproximadamente a cada 10 frascos de coleta utilizados, um frasco deve ser preparado preenchendo-os com água destilada, preservando-os e submetendo-os à análise dos mesmos indicadores da coleta. Este procedimento visa detectar contaminações causadas pelo processo de lavagem, ou das atividades no campo;
- amostras com quantidades conhecidas de substância (amostras “spike”) podem ser preparadas e enviadas ao laboratório para verificar a taxa de recuperação dos métodos analíticos.

Os indicadores primários são as medidas físico-químicas e biológicas, relativas ao meio estudado, conforme UNESCO¹ citado por BOLLMANN e MOTTA MARQUES (2000, p. 38). O mesmo autor define que dentre os indicadores secundários, estão os resultados derivados da consideração conjunta de dois ou mais indicadores primários, podendo ser obtidos indicadores terciários a partir da associação de indicadores secundários e assim por diante.

¹ Unesco. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. Methodological Guidelines for the Integrated environmental evaluation of water resources development, **IHR – International Hydrological Program**, Paris, p. 152, 1987

Segundo BOLLMANN e MOTTA MARQUES (2000, p. 39), várias aplicações estatísticas podem ser empregadas para determinação e interpretação de dados da qualidade ambiental. São citadas como preferenciais, as técnicas de: Matriz de correlação (MC), Análises de componentes principais (ACP), Análise Fatorial (AF) e a Aplicação de Procedimentos não Paramétricos (ACP).

Segundo MOITA NETO (2004) quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto são semelhantes, segundo as variáveis utilizadas no trabalho, os métodos mais indicados são o ACP – Análise de Componentes Principais ou a HCA – Análise por Grupamento Hierárquico “Cluster Analysis”.

Para LIMA RIBEIRO *et al.* (2005), em estudos ambientais, a interpretação dos resultados de um determinado conjunto de dados envolve a análise de uma enorme gama de variáveis podendo causar interpretações errôneas e perdas de informações relevantes. Os autores aplicaram a metodologia do ACP para estudar um conjunto de dados referentes aos teores de hidrocarbonetos aromáticos em amostras de sedimentos marinhos, e como resultado foi possível notar uma nítida separação entre as amostras de diferentes origens. Corroborando esta informação, Edílson BAPTISTA DE OLIVEIRA, em aula de estatística proferida em 16 de março de 2003, disse que a análise multivariada pode ser uma das principais ferramentas a ser utilizada para descobrir as funções das variáveis observadas que são causadoras das diferenças entre várias amostras, ou ainda, determinar as funções destas, permitindo a classificação dos indicadores medidos (informação verbal).

Neste contexto a Análise de Componentes Principais – ACP, tem por objetivo explorar a interdependência entre as variáveis, determinando um número menor de variáveis que explicam grande parte das variáveis originais (MOITA NETO, 2004).

Segundo ANGELO *et al.* (1987) e BOLLMANN e MOTTA MARQUES (2000, p. 40), os componentes principais procuram definir as combinações lineares das variáveis (ex. y_1 , y_2 e x_1 , x_2) de modo que cada combinação explique o máximo da variância e seja linearmente independente entre si.

A análise por Grupamento hierárquico “Cluster Analysis” – HCA é outro método que objetiva agrupar as variáveis em subgrupos homogêneos de acordo com alguma medida de similaridade, refletindo as semelhanças de suas propriedades. Após os cálculos, permite exibir

os dados de maneira a enfatizar os agrupamentos em padrões naturais. Assume-se que a distância entre as variáveis, reflete a similaridade de suas propriedades. Portanto, quanto mais próximos estiverem os pontos no espaço amostral, mais similares eles serão. Os resultados são exibidos na forma de dendrograma em função das similaridades (variando de 1 para similaridade total e 0 para total dissimilaridade) (ANGELO *et al.*, 1987).

Segundo DERISIO (1992, p.63), quando se quer ter uma visão de conjunto da qualidade das águas necessita-se de um esquema de amostragem que tenha abrangência de vários pontos e que o número de amostras seja representativo para os objetivos pretendidos, de modo a formar uma rede de pontos chaves para as explicações que se pretende obter. Então, os indicadores a serem medidos devem procurar refletir a realidade ambiental da bacia, considerando as atividades preponderantes que podem interferir na qualidade da água.

Em geral, os bancos de dados experimentais associados a estudos de variáveis ambientais têm sido organizados em séries temporais ou espaciais de dados. Para CHEVALLIER (1993), isto ocorre porque, na análise ambiental, é importante entender que certos indicadores são ligados a uma medição pontual que varia no tempo, e outros a uma representação espacial. Dependendo dos propósitos da obtenção dos dados, é possível aplicar tanto a abordagem espacial quanto a temporal de monitoramento.

SPIEGEL (1993) descreve uma série temporal como um gráfico que represente o movimento de um ponto ao longo do tempo. Experiências realizadas com séries temporais revelaram certos movimentos ou variações características de grande valia para a previsão de eventos futuros. Estes movimentos podem ser classificados em quatro componentes principais:

- Movimentos em longo prazo: referem-se à direção geral segundo a qual o gráfico da série temporal se move em um longo intervalo de tempo. Esta direção pode ser representada por uma Linha de Tendências interposta à série de dados;
- Movimentos cíclicos: referem-se às oscilações cíclicas em longo prazo ou aos desvios em torno da reta ou da curva de tendência;
- Movimentos estacionais: referem-se a ciclos que ocorrem com intervalos de tempo menores que os anteriores (em geral menos de 1 ano), como é o caso das variações climáticas. Como dependem de fenômenos sazonais mais ou

menos constantes, podem se apresentar mais regulares que os movimentos cíclicos;

- Movimentos irregulares: referem-se às variações esporádicas das séries temporais provocados por eventos casuais. Embora se admita que esses eventos produzem variações localizadas no tempo, é possível que elas sejam tão intensas que acarretem novos movimentos cíclicos ou de outra natureza.

A abordagem espacial procura comparar informações com o auxílio de dados obtidos em locais distintos espacialmente referenciados. A partir de pontos representativos de situações de estudo bem determinadas, esta técnica tem sido útil na comparação de fenômenos que ocorrem em locais diversos, desde que o efeito desejado tenha sido causado por variáveis indutoras comuns. Portanto, o espaço amostral é constituído independente da variável tempo, em pontos espacialmente distintos.

Desde o princípio, parte-se da hipótese de que o objeto de estudo pode ser variável de lugar para lugar, causando maior dispersão dos dados em relação à tendência que se espera observar, mas assume-se que os seus elementos descritores sejam comuns e se comportem de maneira similar. Esta circunstância, por si só, determina a necessidade de um maior cuidado na seleção das estações amostrais. Mesmo assim não se deve abandonar a possibilidade de ocorrer variações nos resultados devido à não similaridade dos objetos amostrados (BOLLMANN, 2003).

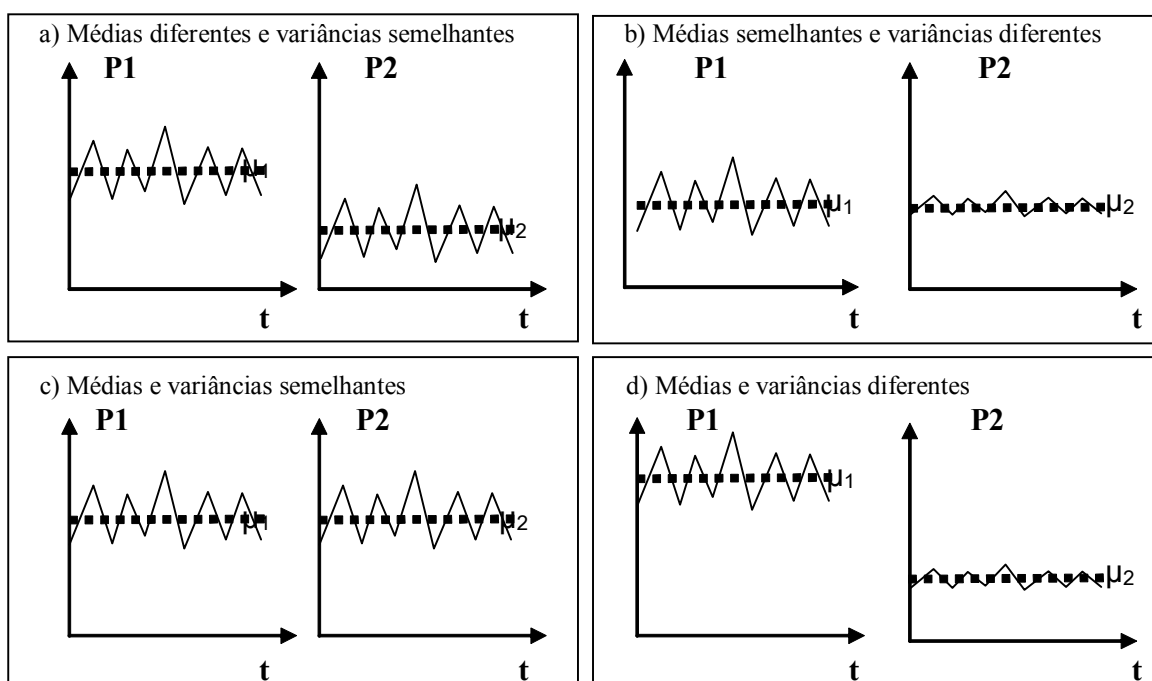
Este arranjo metodológico é classificado por CAMPBELL E STANLEY (1979) como um “modelo quase experimental”, assim chamado pela impossibilidade de atribuição aleatória dos grupos e pela falta de completo controle na programação dos estímulos. Em certas situações de fato, como no monitoramento ambiental, onde a natureza não permite a reprodutibilidade dos fatos, estes modelos constituem o melhor que se pode fazer. Sendo assim, sua aplicação, longe de ser postergada, é incentivada, desde que sejam tomadas as precauções cabíveis em relação à dispersão que os dados podem apresentar devido a outros fatores que não a fonte principal de variabilidade do modelo. Sem este cuidado, não há como saber se as diferenças observadas na qualidade da água das estações de coletas selecionadas são de fato devido aos estímulos do uso rural ou urbano. A validade interna de um modelo experimental permite que se façam interpolações. A validade externa permite que se façam extrapolações dos resultados a outras condições semelhantes. O problema da validade interna do modelo experimental nunca poderá

ser adequadamente resolvido para o caso ambiental uma vez que não existem estações de coleta iguais a comparar. Da mesma forma, a validade externa suscita dúvidas na medida em que, para resolvê-lo, deveriam ser testadas todas as bacias hidrográficas urbanizadas e com uso rural existentes.

A Matriz de correlação (MC) em estudos ambientais pode ser utilizada no exame da medida da correlação entre as variáveis estudadas. Examina a associação entre as variáveis para tentar determinar a importância de cada uma como determinante no comportamento da outra (BOLLMANN e MOTTA MARQUES, 2000, p. 39-40).

A FIGURA 2, é um exemplo dos movimentos das médias e das variâncias.

FIGURA 2 – PADRÕES DE COMPORTAMENTO DA MÉDIA E VARIÂNCIA DE UMA VARIÁVEL EM DUAS ESTAÇÕES DE COLETA DISTINTAS



Legenda : - Médias (μ). WW – Variância com diferentes amplitudes.

Espera-se que, se os estímulos potencialmente interferentes na qualidade das águas de um rio em dois pontos distintos (P1 e P2) forem semelhantes em natureza e intensidade, os seus reflexos na variável de controle produzirão curvas semelhantes (gráfico “c” da FIGURA 2). Ao contrário, se os estímulos forem distintos em natureza e intensidade, produzirão curvas

distintas (gráfico “d” FIGURA 2). Dependendo das condições locais, podem também ser obtidas séries de dados de médias semelhantes e variâncias diferentes, ou médias diferentes e variâncias semelhantes (gráficos “a” e “b” da FIGURA 2, respectivamente).

2.4 PROCESSOS AMBIENTAIS NAS ÁGUAS NATURAIS

CANADÁ (1999, p.79-90), cita vários processos de interferência na disponibilidade, toxicidade, persistência, presença e concentração de substâncias na água, bem como, seus efeitos sobre a biota. Da mesma forma, estes processos ocorrem no solo de acordo com PRATA (2002, p. 14-18), ALLEONI (2002, p.22), PRATA e LAVORENTI (2002, p.63).

Assim, de acordo com CANADÁ (1999, p. 79-90), são os seguintes os processos nos corpos de água:

- **sorção** – é o processo de retenção de substâncias de forma geral. Partículas suspensas, sedimentos ou outros materiais, podem nos processos de sorção, reduzir disponibilidade de metais e compostos orgânicos. Quanto mais sorvido um material mais insolúvel fica. Os sorventes potenciais na água podem ser: minerais argilosos, colóides orgânicos e inorgânicos (Hidróxido de Ferro, Hidróxido de Manganês, Ácido Salicílico e colóides húmicos);
- **troca iônica** – processo no qual está envolvida a troca de íons adsorvidos em uma superfície e a água. Afeta a mobilidade e a presença de substâncias químicas. Minerais de argila, hidróxido de ferro, hidróxido de manganês e a matéria orgânica podem sorver cátions na água e desprender uma quantidade equivalente de cátions de volta para a solução. Óxidos e matéria orgânica, freqüentemente têm alta capacidade de troca. Metais pesados podem ser desprendidos para a água dependendo das condições de pH prevalecentes na solução. A capacidade de troca iônica do silte, se excedida, os metais presentes na água podem permanecer livres e solúveis, neste caso biodisponíveis. Os agrotóxicos herbicidas Paraquat e Diquat, por exemplo, podem ser removidos da água por troca catiônica com a matéria orgânica e minerais de argila;

- **complexação** - as formas químicas dos íons metálicos nas soluções são importantes para determinar seus efeitos biológicos e bioquímicos. Cada metal traz consigo um modelo de especiação, que, é uma função da estabilidade e da hidrólise dos produtos e a tendência dos íons metálicos em formar complexos com outros ligantes. Os quelados são complexos com mais do que um grupo ligante. Reações formadoras de complexos freqüentemente envolvem seqüências de reação de íons complexados solúveis e insolúveis, o que é dependente do metal, concentrações do ligante e do pH. Estas interações determinam a especiação do metal e contribuem grandemente para toda a regulação da concentração dos íons metálicos na água. O pH determina o grau de formação de complexos. Em pH baixo o H^+ compete com os íons metálicos para os ligantes, da mesma forma em pH alto a com os ligantes na posição coordenativa dos íons metálicos. A tendência na formação de complexos aumenta com o potencial de ionização do metal e com o aumento da tendência dos ligantes em doar elétrons. Mudanças no potencial redox afetam a especiação por trocas diretas no estado de oxidação dos íons metálicos ([ex. Fe^{+2} para $Fe^{+.3}$]). O comportamento dos metais é grandemente afetado pelas interações entre as fases sólida e aquosa em um corpo d'água. Os complexos metálicos dissolvidos na água podem ser removidos quando entram em contato com superfície de materiais particulados e então são depositados nos sedimentos. O enriquecimento e a remobilização dos metais nos sedimentos é influenciado por fatores como a composição química, salinidade, pH, valores de redox e condições hidrodinâmicas locais. A quelação pode contribuir para mascarar a presença de metais na água e a biodisponibilidade destes tende a decrescer com a formação de complexos;
- **solubilidade** representa a quantidade total de soluto que irá permanecer em solução em uma dada condição da água. É uma propriedade intrínseca à substância e auxilia na determinação de sua distribuição na solução. Em condições naturais, o equilíbrio raramente é alcançado e pode ser mudado com as variações nas concentrações de íons competitivos e substâncias orgânicas em solução. Fatores ambientais como: pH, condições de oxido-redução, temperatura, dureza, presença e natureza de sólidos dissolvidos e matéria orgânica, também afetam a solubilidade de uma substância na água. A solubilidade individual auxilia na

determinação da atividade das substâncias dissolvidas e no grau de formação de complexos. Afetam ainda a susceptibilidade das substâncias à hidrólise, fotólise, formação de complexos, volatilização, oxidação, redução e biodegradação. As formas solúveis de metais são usualmente íons simples, quelados ou complexos de íons não ionizados organometálicos. O aumento na temperatura resulta em aumento na solubilidade de muitos sais orgânicos. Muitos solutos orgânicos tendem a formar partículas coloidais na água, os quais podem resultar em altas concentrações, mascarando assim a verdadeira concentração dissolvida;

- **precipitação e co-** as propriedades dos minerais podem ser mudadas por reações de precipitação, as quais os removem da coluna d'água. A co-precipitação é a precipitação simultânea de sais em componentes solúveis e insolúveis. As reações de precipitação nas águas naturais envolvem grandemente os sais de carbonatos e hidróxidos. Outros sais como: Sulfatos, Fosfatos, Cloretos também podem precipitar na solução. O Ferro na forma férrica e o Manganês⁺⁴ geralmente precipitam na forma de hidróxidos. Em condições ambientais com o aumento do pH a adsorção por carbonatos e a co-precipitação são importantes no processo de remoção do: Zinco, Cobalto, Cádmio e Chumbo;
- **volatilização** - é reconhecidamente um importante processo no transporte de muitos químicos caracterizados por baixa solubilidade e polaridade. O transporte de muitos compostos dos sedimentos ou do fundo de lagos e rios para a atmosfera, sofrem influência uma série de estágios de controle (ou resistência). A turbulência da água e a velocidade dos ventos podem influenciar na volatilização. A volatilidade relativa dos compostos orgânicos da água pode ser determinada com base na pressão de vapor e solubilidade na água. Os estágios de volatilização seguem a seguinte ordem:
 - desprendimento da substância do sedimento;
 - difusão entre as camadas de água;
 - difusão para a interface água-ar através do filme da superfície;
 - transferência através da interface água-ar;
 - difusão através da atmosfera.

- **oxidação e redução** – estão sempre relacionadas aos processos químicos onde existe ganho e perda de elétrons, respectivamente. A capacidade oxidativa (potencial Redox) é um indicador numérico da intensidade oxidativa ou redutora de um sistema. As formas químicas de muitos poluentes são modificadas por estes processos. A fotossíntese e a degradação microbiana da matéria orgânica são as que mais determinam as condições de óxido-redução em rios e lagos. Na fotossíntese o CO_2 é convertido em matéria orgânica e Oxigênio livre. Se o Oxigênio molecular está disponível, a respiração microbiana e a decomposição produzem CO_2 . Na ausência de Oxigênio molecular a decomposição da matéria orgânica se dá através de reações em série que envolvem cada vez menos energia. São estas:
 - desnitrificação - as bactérias oxidam o carbono orgânico para CO_2 usando o Oxigênio do íon Nitrato;
 - desaminação – em condições aeróbicas os aminoácidos são decompostos em Nitrogênio e compostos de Amônia livre. A Amônia não ionizada então se combina com o H^+ formando o Amônio causando o aumento do pH;
 - redução de óxidos de Mn^{+4} e Fe^{+3} para as formas mais solúveis de Mn^{+2} e Fe^{+2} . A redução de óxidos resultará no desprendimento do fosfato e metais adsorvidos nos óxidos;
 - redução dos Sulfatos, onde as bactérias oxidam a matéria orgânica para CO_2 usando o Oxigênio do sulfato (SO_4^-). O produto desta reação, H_2S (gás sulfídrico) é tóxico para a biota;
 - fermentação - pode ocorrer em várias intensidades de potencial de redox dependendo do composto orgânico a ser afetado;
- **hidrólise** – ocorre quando um composto orgânico ou sais de metal reagem com a água e resultam na introdução de um grupamento hidroxila. Esta ação em compostos orgânicos resulta usualmente em compostos mais vulneráveis a biodegradação. Os dados de hidrólise são importantes na avaliação de risco de compostos orgânicos que possuem grupos funcionais hidrolisáveis (Ex. Ácido Carboxílico, Ácido Fosfórico, Ácido Sulfônico, ésteres, amidas, haletos alquilados,

carbamatos, epóxidos e ésteres fosfóricos);

- **fotólise e fototransformação** – a transformação fotoquímica pela luz solar pode ocorrer em função da característica da estrutura do composto químico e da presença de outras substâncias (fotosensores). As trocas fotoquímicas podem ocorrer pelos mecanismos principais:
 - absorção direta de luz solar pela substância seguida de reação (fotólise direta) e,
 - transferência de energia ou de elétrons através de um mediador (fotólise indireta).

A cor e a claridade de um corpo de água influenciam na taxa de fotólise direta ou indireta. Sedimentos suspensos contribuem para a atenuação da entrada de luz, para seu espalhamento de forma difusa e com baixa radiação, afetando os processos de partição e removendo poluentes que estão na área de alcance da luz na água por sorção pelo sedimento trazendo estes compostos para as áreas com ausência de luminosidade. Em reações que envolvem a fotólise indireta (através de fotosensores), a luz é absorvida pela molécula sensora (ex. substâncias húmicas) na água, deixando em estado de excitação que de forma eficiente pode transferir esta energia para outros compostos, via uma série de processos que ainda não estão bem determinados. Estas reações serão influenciadas por fatores como a presença de fotosensores naturais, pH e Oxigênio dissolvido;

- **degradação microbiana** – a biodegradação de poluentes por microrganismos (ex. bactérias, fungos, protozoários e algas) é um importante processo de transformação e remoção de poluentes da água e dos sedimentos. Informações acerca dos processos de biodegradação são críticas para a avaliação da persistência, particularmente de compostos orgânicos passíveis de serem solubilizados ou dispersados na água. As reações associadas a este processo, incluem a oxidação, a redução, a hidrólise e rearranjos de compostos. Estas, são função da estrutura molecular e concentração das substâncias, tamanho, tipo e taxa de crescimento de colônias de bactérias, disponibilidade de nutrientes, e características do ambiente tais como a temperatura, pH, força iônica e condições de óxido-redução. Em grandes corpos hídricos a coluna de água é estratificada em

várias camadas. Cada qual com diferente disponibilidade de luz, nutrientes, concentração de Oxigênio e temperatura. Normalmente a porção superior da coluna é aeróbica enquanto que as mais inferiores podem ser anaeróbicas (principalmente em lagos). O sedimento pode também ser estratificado em camadas oxidadas e reduzidas. É esperado, portanto, que para cada camada exista um tipo diferente de população microbiana com atividades metabólicas distintas. A ação dos microrganismos sob os compostos sintéticos e naturais existentes na água pode produzir um ou mais dos seguintes processos:

- mineralização - envolve a conversão de um composto orgânico em inorgânicos;
- detoxificação - é a conversão de substâncias tóxicas em metabólitos relativamente inócuos;
- co-metabolismo - envolve o metabolismo de substâncias que não podem ser usadas como nutriente pelos microrganismos;
- ativação - conversão de compostos não tóxicos em outros mais tóxicos;
- degradação parcial pela microbiota - pode resultar em compostos menos tóxicos, compostos mais tóxicos e/ou mais persistentes do que o original, compostos sujeitos a biomagnificação ou trocas diferentes do que o composto parental.

O desprendimento de metais do sedimento pode ser aumentado por meio da formação de compostos capazes de complexar com íons metálicos. O maior problema no caso dos metais e sua relação com a atividade microbiana, é que como resultado da ação catalisadora oxidativa e redutora deste organismos, íons metálicos inorgânicos são transformados em moléculas organometálicas. A formação de compostos com radical Metil (ex. Mercúrio, Arsênico, Chumbo, Selênio e Estanho) é uma das formas de tornar disponíveis no ambiente substâncias altamente tóxicas;

- **mecanismos de toxicidade** – a interação entre as substâncias presentes no meio e as células dos organismos aquáticos podem se dar de várias maneiras. A ação das substâncias tóxicas pode aumentar ou diminuir a passagem de eletrólitos para

produção de energia ou manutenção do balanço osmótico e elétrico dentro das células. Pode ainda reagir com enzimas e metabólitos de reações enzimáticas como no caso dos metais que agem da seguinte maneira:

- bloqueiam grupos de moléculas biologicamente essenciais;
- deslocam íons metálicos essenciais em biomoléculas, e,
- modificam a conformação ativa das biomoléculas.

Alguns estudos sugerem que hidrocarbonetos clorados agem dissolvendo a membrana lipídica das fibras nervosas interferindo no transporte de íons através desta. Os Organofosforados tem ação tóxica na fenda das sinapses dos nervos. Os carbamatos e Organofosforados desativam a enzima Acetil-colinesterase (AchE), interrompendo a produção de Acetil-Colina, a qual é responsável pela transmissão dos impulsos nervosos através das sinapses. Essa interferência resulta na acumulação de Acetil-Colina, e então uma série de impulsos nervosos não desejados são gerados (tremores, convulsões, paralisia). Os compostos organoclorados em concentrações muito baixas induzem à atividade de sistemas de enzimas hepáticas, a qual pode influenciar outros processos metabólicos e causar efeitos sinérgicos ou antagonistas por meio da estimulação de sistemas enzimáticos responsáveis por metabolizar moléculas tóxicas. A ação narcótica é considerada o efeito mínimo causado por um químico e representa o efeito reversível de distúrbios na membrana. Pode ocorrer em todos os organismos, inclusive em bactérias e plantas. Embora não esteja muito claro, existem duas teorias. A primeira, teoria do volume crítico, estabelece que mudanças nos componentes lipídicos da membrana celular decorrem do aumento de volume desta, devido à presença de tóxicos dissolvidos. A segunda, teoria da proteína ligada, estabelece que os tóxicos se ligam com sítios receptores de tamanhos específicos em regiões hidrofóbicas das proteínas. Fatores abióticos com as características físico-químicas da água e fatores bióticos podem mudar as características dos poluentes na água. Os fatores bióticos são: espécie, estágio de vida, tamanho, estado nutricional, saúde e grau de aclimação às condições ambientais naturais ou ao poluente.

2.5 QUALIDADE DA ÁGUA E AS ATIVIDADES AGRÍCOLAS

A agricultura, em comparação mundial, é o maior usuário da água e maior causador de degradação das águas superficiais devido a escoamento superficial, da erosão e de produtos químicos. A agroindústria é uma significativa fonte de poluição orgânica e a aquicultura também por causarem eutrofização (FAO, 1996).

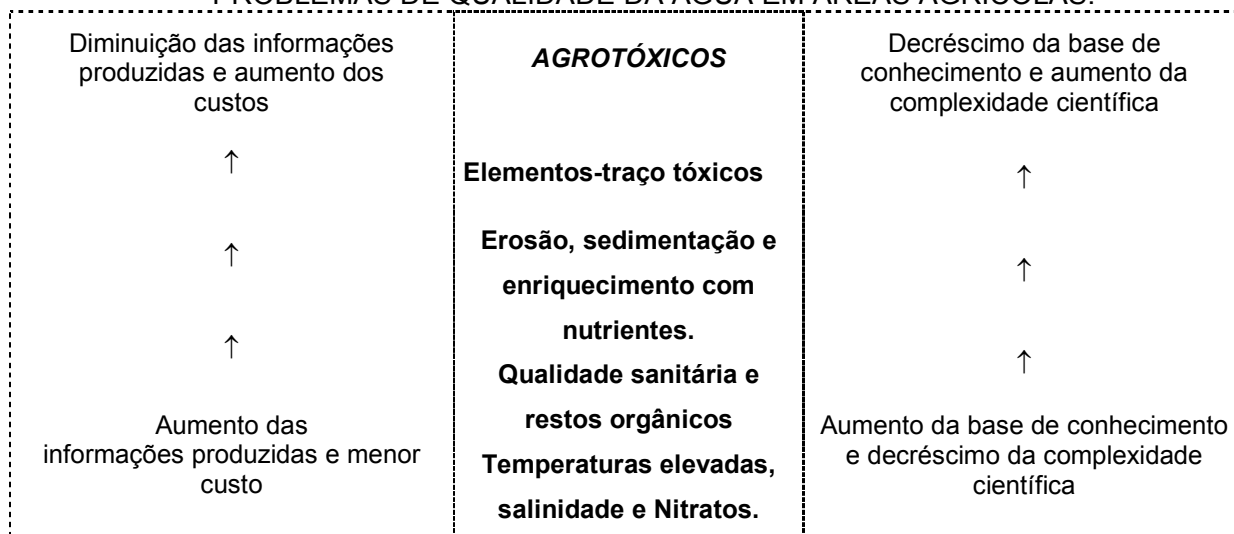
O documento "Controle da Poluição da Agricultura", da Organização das Nações Unidas para a Alimentação (FAO, 1996), sobre o controle da qualidade da água na agricultura de irrigação e drenagem, cita que as nações devem fazer esforços para determinar as causas da degradação da qualidade da água e quantificar a contribuição de poluentes das diferentes fontes. Neste documento fica claro que devem ser tomadas providências para que a atividade da agricultura não afete negativamente a qualidade da água e, subseqüentemente, seus usos para os diferentes propósitos.

Ainda em FAO (1996, p.2) estão sumarizados as principais ações que devem ser consideradas pela agricultura, no campo da qualidade da água:

- "Estabelecimento e operação de um sistema de monitoramento da qualidade da água eficiente para os usos agrícolas da água";
- prevenção dos efeitos adversos das atividade agrícolas na qualidade da água para outras atividades socioeconômicas (...);
- estabelecimento de critérios de qualidade biológicos, físicos e químicos para água de usos agrícolas (...);
- prevenção de erosão e sedimentação,
- disposição apropriada de esgotos e lixo domésticos, resíduos de animais (esterco) produzidos pela criação intensiva;
- minimização dos efeitos adversos do uso de agroquímicos através do manejo integrado de pragas;
- educação das comunidades sobre o impacto causado pela poluição com o uso de fertilizantes e agrotóxicos na qualidade da água e segurança alimentar. "

FAO (1996, p.12) indica que a complexidade e a disponibilidade de informações sobre os problemas de qualidade da água relacionados à agricultura, cresce na medida em que as substâncias ficam mais complexas e difíceis de serem detectadas no ambiente (FIGURA 3).

FIGURA 3 - ESQUEMA HIERARQUIZADO DA COMPLEXIDADE RELACIONADA AOS PROBLEMAS DE QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREAS AGRÍCOLAS.



FONTE: FAO (1996 p. 12).

Ainda, de acordo com FAO (1996, p.15), um relatório do congresso norte-americano divulgou que 65% do comprimento total dos rios avaliados nos Estados Unidos estavam impactados por fontes não pontuais de poluição. Em 1994, foi determinado que a agricultura representasse a liderança dentre as causas de deterioração da qualidade da água de rios e lagos nos Estados Unidos, e ocupava o terceiro lugar nos danos aos estuários. Nestes casos, os principais poluentes identificados foram os sedimentos transportados, nutrientes e agrotóxicos. Com relação à água subterrânea foi determinado que a agricultura causava a contaminação com Nitrato em 49 dos 50 Estados americanos. Este estudo, levou a agência de meio ambiente (USEPA) declarar que: “a agricultura é a fonte de impacto líder nacional como causa de degradação de rios e lagos”. Na Europa, por sua vez, a situação é semelhante, tendo sido determinado que a agricultura é a fonte principal de poluição por Fósforo e sedimentos na zona costeira do mar Mediterrâneo.

Conforme descrição da FAO (1996, p.45-46), entre a década de 1940 até 1955, foram desenvolvidos os compostos organoclorados que, largamente usados apresentavam persistência no ambiente sendo considerado de boas propriedades para uso agrícola, boa seletividade, bom desempenho para uso na saúde pública, resistência e efeitos ecológicos. Nos anos de 1945 a 1970 houve a descoberta dos inibidores da Colinesterase (carbamatos e Organofosforados) que apresentam baixa persistência no ambiente, alguma toxicidade para os

usuários e problemas ambientais. Entre 1970 e 1985 foram desenvolvidos os Piretróides sintéticos, Avermectinas e produtos biológicos que apresentam falta de seletividade, resistência, altos custos e persistência variável. Observando-se a cronologia descrita pode ser evidenciado que o desenvolvimento dos ingredientes ativos se moveu de produtos mais tóxicos e persistentes para produtos menos tóxicos de baixa persistência no ambiente e com alta seletividade para espécies não alvo.

De acordo com USDA (2000, p.2), durante os anos 60 a classe dos inseticidas organoclorados eram os mais utilizados, com declínio de consumo na medida em que entraram no mercado os piretróides e outros produtos que necessitavam de uma menor taxa de aplicação. Atualmente 70% dos ingredientes ativos utilizados são herbicidas.

2.6 O SOLO E OS SEDIMENTOS NA POLUIÇÃO DA ÁGUA

De acordo com MOTTA e DIONÍSIO [200?], como os solos das regiões tropicais são reconhecidamente ácidos, em consequência do alto grau de intemperismo, as frações argila são de baixa atividade, portanto com baixa capacidade de troca catiônica (CTC), baixa expansão e contração quando umedecidas ou secadas. Esta baixa capacidade de retenção de cátions, pode implicar em perda de nutrientes quando aplicados em grande quantidade (principalmente em solos arenosos), devido a predominância de cargas negativas (alta capacidade de troca de ânions - CTA). Neste caso, são destacados os processos de adsorção e perda de ânions como Nitratos (NO_3^-), Cloretos (Cl^-) e Sulfatos (SO_4^{2-}), os Fosfatos (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}). Assim, solos tropicais podem reter mais ânions, levando a uma maior capacidade de adsorção e menor perda dos ânions aplicados. A CTA diminui com a diminuição do pH e aumento da matéria orgânica, o que leva a uma maior CTA nas camadas inferiores do solo, onde muitos ânions podem se acumular.

Sobre este tema, BERTOL (2005, p. 58) cita que:

“Os principais fatores controladores do movimento dos nutrientes em uma bacia hidrográfica são o fator fonte e o fator transporte. Compõem o fator fonte as variáveis: concentração e forma dos nutrientes, taxa e método de aplicação dos nutrientes no solo, se é incorporado ou aplicado na superfície, momento da aplicação dos nutrientes, se a aplicação foi coincidente com alto escoamento superficial. O fator transporte inclui: erosão; escoamento superficial; fluxo subsuperficial, e, grau de conexão da lavoura com

os cursos de água. (...).”

E ainda, MOTTA e DIONÍSIO [200?] afirmam que:

“Tanto o quanto o Fósforo, tem sido freqüentemente associados à contaminação ambiental em áreas de elevada concentração de animais, (...). Estes dois ânions apresentam grande diferença em termo de força de adsorção e mobilidade no solo. O Nitrogênio (Nitrato - NO_3^-) comumente associado à contaminação do lençol freático devido à lixiviação, face à sua grande mobilidade do solo. Conseqüentemente, a contaminação de água superficial pode ocorrer. Enquanto o Fósforo tem sido relacionado à contaminação via erosão ou escoamento superficial da água na superfície, em função do alto grau de adsorção nas partículas de solo”.

A maior proteção da superfície do solo por resíduos culturais nem sempre é suficiente para reduzir perdas de água em um nível que mantenha a qualidade dos recursos hídricos. BERTOL (2005 p.16-17), CASSOL *et al.*, (2003, 117-124); COGO *et al.* (2003, p. 743-753) e BERTOL *et al.* (2004, p. 485-494). Resultados encontrados por estes, mostraram que o sistema convencional de manejo apresenta maior perda de sedimentos que o plantio direto, fato que não ocorre com a perda de água do solo. Isso ocorre porque o solo possui uma taxa de infiltração máxima, independente do sistema de manejo adotado.

Ainda, BERTOL (2005 p. 21-25), indica baseado em literatura que o sistema de semeadura direta tem proporcionado o acúmulo de nutrientes na superfície pelo não revolvimento do solo, produzindo potencial para maior perda de nutrientes por escoamento superficial. A prática de aplicação de adubos na superfície sem incorporação também promove o aumento do teor de nutrientes na camada superficial do solo, o que pode aumentar em até 100 vezes o teor de Fósforo reativo na superfície quando comparados com adubação incorporada a 5 cm de profundidade. Da mesma forma, a aplicação de corretivos na superfície sem incorporação favorece a erosão pois estes promovem a diminuição da taxa de infiltração, devido à desestruturação dos agregados e à dispersão das argilas, que favorece a obstrução dos poros, potencializando o escoamento superficial e assim eleva o teor de nutrientes disponíveis para a enxurrada.

Outra afirmação de BERTOL (2005 p.57) relativamente aos fatores que levam a perda de nutrientes em uma bacia:

“A perda de nutrientes dentro de uma bacia pode apresentar uma grande variabilidade entre as áreas fonte quanto ao tipo de elementos. Esta variabilidade é decorrente de muitos fatores, dentre eles a mobilidade do mineral. O Fósforo por ter baixa mobilidade, a perda ocorre em pontos localizados, ao contrário do Nitrogênio que por ter alta mobilidade, a perda ocorre na maior parte da bacia. O Nitrogênio por estar mais sujeito à lixiviação, a variabilidade das perdas deste elemento fica dependente da permeabilidade do solo. Assim, as perdas de Nitrogênio são mais acentuadas nas bordas da bacia,

aonde geralmente ocorrem solos mais profundos e bem drenados, do que próximos ao caudal, aonde o solo é menos permeável. Já o Fósforo cujas perdas se dão preferencialmente por escoamento superficial, tem suas perdas concentradas nos locais de baixa permeabilidade, principalmente nas áreas próximas ao curso de água (HEATHWAITE *et al.*¹², citado por BERTOL, 2005)".

BERTOL (2005 p. 20 e 174) cita que utilização de dejetos de suíno pode agravar a tendência de acúmulo de nutrientes se as aplicações são feitas para atender as necessidades de Nitrogênio pelas culturas, o que pode causar o acúmulo de Fósforo no solo pois este é quantitativamente menos demandado pelas plantas do que o Nitrogênio. De acordo com PNMA II (2002), o esgoto de um suíno equivale ao gerados por aproximadamente 10 habitantes em meio urbano.

De acordo com conclusões de BERTOL (2005 p. 20 e p.174), devido ao aumento do uso de adubos e corretivos na agricultura, muitas regiões tem apresentado crescimento nos níveis de nutrientes no solo. Sendo o Nitrogênio, o elemento mais sujeito às transformações bioquímicas no solo. Em experimentação em Latossolo Vermelho Eutroférico, observou que:

"... este quando adubado com dejetos líquidos de suíno proporcionou um volume muito maior de enxurradas neste do que em solo com adubação mineral. Este dejetos quando aplicado proporcionou uma maior concentração de P total na enxurrada superficial do que o adubo mineral. Ainda foi observado que independentemente do adubo utilizado as maiores concentrações de Fósforo total ocorreram na chuva de maior intensidade. (...) A situação mais crítica de concentração de Fósforo na enxurrada superficial (...) sobre o solo adubado com dejetos de suíno apresentou valor 674 vezes superior ao limite estabelecido pelos organismos nacionais como limite para acelerar o processo de eutrofização das águas doce classe 1 em ambiente lântico e de 101 vezes o limite para ambientes lóticos".

Fisicamente, a perda de sedimentos para a água indica que camadas férteis de solo estão sendo carregadas para a água, provocando o aumento da Turbidez e do assoreamento de rios e lagos. De acordo com FAO, (1996, p.28), a estimativa global de aporte de sedimentos nos oceanos é de 20 milhões de Toneladas por ano. Altos níveis de Turbidez limitam a penetração da luz na coluna de água que inibe o crescimento de algas, diminui a adequação do sedimento para desova de peixes desequilibrando o "*habitat*". O ambiente hipertrófico também promove o crescimento de macrófitas aquáticas que inibem a penetração da luz. Altos níveis de sedimentos provoca a descaracterização hidráulica do canal de escoamento dos rios, provocando impactos na navegação pelo bloqueio do canal de navegação com o passar do tempo (FAO, 1996 p.28).

Ainda, conforme FAO (1996, p.27-28), quimicamente a areia e a argila em frações menores do que 63 micra representam o transportador primário de substâncias químicas

adsorvidas, especialmente Fósforo, agrotóxicos clorados e metais, os quais são transportados com o sedimento para os corpos de água. Para o Fósforo e os metais, o tamanho das partículas são de importância primária. Estes tendem a ser atraídos aos sítios de troca iônica associados às partículas de argila, ferro e manganês que ocorrem nestas partículas. Os contaminantes tóxicos como no caso dos compostos clorados são fortemente associados ao sedimento e especialmente ao carbono orgânico transportado com o sedimento. Diferentemente do Fósforo e dos metais, o transporte de substâncias orgânicas pelo sedimento é complicado pela degradação microbiológica que ocorre durante o transporte em rios. Estes compostos entram na cadeia alimentar pela ingestão direta por peixes, partículas finas (geralmente a fração carbônica) são alimentação de organismos bentônicos, que retornam como suprimento das porções mais altas da cadeia alimentar, bioacumulando-se em peixes ou outros predadores

Segundo USDA (2000, p. 4), as características do solo e suas interações com as propriedades das moléculas dos agrotóxicos também afetam a mobilidade destes. Neste documento são citadas como características mais importantes do solo:

- Textura – como indicação da proporção de silte, argila e areia presentes no solo. As moléculas tendem a ser mais adsorvidas à argila e à matéria orgânica, pois possuem maiores sítios de retenção (sítios de ligação). Solos arenosos permitem que a água se mova rapidamente para baixo e oferecem poucos sítios de ligação e portanto baixa adsorção;
- Permeabilidade – como sendo uma medida geral de quão fácil é a penetração da água em um determinado tipo de solo. A permeabilidade é controlada pela estrutura do solo, que é dada pela forma da estruturação conjunta das partículas que o compõe, criando os espaços porosos entre os agregados. Estes espaços porosos são a chave para a retenção de água e seu movimento através do solo;
- Teor de matéria orgânica – é a variável mais importante que afeta a sorção dos agrotóxicos nas partículas de solo, pois provê sítios de ligação. É quimicamente muito reativa, promotora das populações microbianas que atuam no processo de degradação, atuando na determinação da quantidade de água a ser mantida no solo.

ALLEONI (2002, p.6-22) relaciona os atributos do solo com a dinâmica de agrotóxicos e as condições físicas que levam à erosão. O QUADRO 3, relaciona alguns dos processos e

atributos com as frações granulométricas, onde se pode observar que a susceptibilidade à erosão pela água é baixa se o grau de agregação das partículas de argila for elevado.

QUADRO 3 - INFLUÊNCIA DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS EM ALGUNS ATRIBUTOS E PROCESSOS QUE OCORREM NO SOLO.

| Atributo/Processo | Areia | Silte | Argila |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------------|--|
| Capacidade de armazenar água | Baixa | Média a alta | Alta |
| Aeração | Boa | Média | Pobre |
| Taxa de drenagem | Alta | Lenta a média | Muito lenta |
| Teor de matéria orgânica | Baixo | Médio a alto | Alto a médio |
| Decomposição da matéria orgânica | Rápida | Média | Lenta |
| Susceptibilidade à erosão pela água | Baixa com exceção á areia fina | Alta | Baixa (se bem agregada) |
| Potencial de lixiviação de poluentes | Alto | Média | Baixa, mas depende do grau de agregação do solo. |

FONTE: ALLEONI (2002, p.8).

Outro atributo importante relacionado por ALLEONI (2002, p. 9) é a superfície específica (SE) que corresponde à área exposta de um determinado material em relação à sua massa. Os constituintes orgânicos e inorgânicos do solo apresentam diferentes superfícies específicas. Quanto maior a superfície específica maior a retenção de cátions e de água. Assim, o teor de matéria orgânica e argila de alta atividade (montmorilonita) no solo de uma bacia, representam segurança para os corpos de água devido à alta capacidade de retenção destes elementos.

Assim como ocorre na água, de acordo com PRATA (2002, p. 14-18), ALLEONI (2002, p.22), PRATA e LAVORENTI (2002, p.63), podem ocorrer vários processos no solo que determinam o destino dos xenobiontes, os quais serão descritos neste subitem.

De acordo com PRATA (2002 p.30-37), o movimento de agrotóxicos ou outras substâncias no perfil do solo pode se dar por meio de:

- lixiviação, seguindo o fluxo hídrico conforme a diferença de potencial entre dois pontos;
- a sorção, transformação e absorção radicular das moléculas que juntamente com

as condições de pluviosidade e temperatura governam o transporte dos agrotóxicos no solo. Estas condições atuam aliadas às propriedades físico-químicas das moléculas e os atributos físico-químicos e biológicos do solo (estrutura, classe textural, mineralogia, teor de matéria orgânica, pH, Capacidade de Troca Catiônica –CTC, atividade e biomassa);

- escoamento superficial –representa o movimento da superfície do solo, devido à ação da chuva ou vento, em direção às áreas mais planas, rios ou lagos. A concentração de agrotóxicos e outras substância em água de escoamento superficial pode ser influenciada por fatores como: quantidade aplicada, propriedades físico-químicas (do solo e da substância), tempo de exposição aos fatores bióticos e abióticos, velocidade de transporte e tamanho das partículas onde as substâncias estão sorvidas, teor no solo, topografia do terreno, entre outros);
- volatilização – é responsável pela passagem das moléculas das superfícies do solo, planta ou água para a atmosfera. A tendência de maior ou menor volatilização está ligada à pressão de vapor - movimento da molécula que representa a energia de cada molécula. Agrotóxicos ou outros poluentes muito voláteis requerem sempre a incorporação no solo independente do clima ou solo. A temperatura e o vento podem aumentar a volatilização. Teores baixos de umidade na camada mais superficial do solo favorecem a integração das moléculas com a fase sólida e reduzem a perda por fluxo ascendente de vapor. As moléculas de água competem pelos sítios de sorção, devido aos diferentes mecanismos físico-químicos de ligação e ligações muito fortes como as covalentes), podendo até deslocar as outras substâncias.

Ainda, ALLEONI (2002, p.13) estabelece que a solubilidade tem relação com o movimento de cátions e ânions no solo e por conseguinte devem ser considerados no manejo. No caso do Nitrogênio, este pode aparecer na solução de solo na forma de ânion como Nitrato (NO_3^-) e também como cátion Amônio (NH_4^+). Dessa forma, o ânion Nitrato se torna muito móvel em solos com predominância de carga negativa, devido à repulsão dos colóides do solo, movimentando-se ao longo do perfil.

Segundo a FAO (1996 p. 45), o impacto dos agrotóxicos na qualidade da água está

associado basicamente aos seguintes fatores ligados ao produto:

- “formulação do ingrediente ativos;
- impurezas contaminantes nos ingredientes ativos;
- aditivos misturados aos ingredientes ativos (agentes molhantes, diluentes ou solventes, adesivos, tampões, preservantes e emulsificantes);
- compostos de degradação que são formados durante a degradação química, microbiana ou fotoquímica do ingrediente ativo.”

A transformação das substâncias exógenas no solo pode se configurar a primeira barreira para que os ingredientes ativos de agrotóxicos ou outros poluentes cheguem aos rios, e pode se dar por meio de transformações bióticas e abióticas. Nas transformações bióticas (biodegradação) os compostos orgânicos são transformados em outros também orgânicos pela ação dos microrganismos. No processo abiótico, fatores físico-químicos do ambiente (pH, hidrólise, catálise, fotodegradação), determinam as reações entre as substâncias presentes no solo e a molécula introduzida (PRATA, 2002, p. 21-29).

BRADY e WEIL² citado por ALLEONI (2002, p.13) estabeleceu que a tendência de lixiviação dos agrotóxicos no perfil do solo enquanto compostos orgânicos, está intimamente relacionada com sua solubilidade na água e seu potencial de ser retido pelas partículas do solo. A alta solubilidade favorece a lixiviação de determinadas moléculas, sendo que o maior potencial de lixiviação ocorre em solos permeáveis e solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica.

De acordo com PRATA (2002, p.13) e PRATA e LAVORENTTI (2002, p. 58), quando um ingrediente ativo de agrotóxico é pulverizado sobre uma lavoura, alcança o solo onde pode ser absorvido pelas plantas, transformado, retido e transportado para algum compartimento do ambiente. A retenção retarda ou até impede o movimento da moléculas aplicadas no perfil do solo. Assim a retenção, também chamada de sorção (retenção de partículas orgânicas no solo sem definir o mecanismo envolvido), desempenha papel preponderante na eficiência agronômica e segurança ambiental dos agrotóxicos.

No termo adsorção, são conhecidos os mecanismos de ligação entre as moléculas de agrotóxicos de acordo com as diferentes intensidades energéticas dependente do tipo de ligação química que ocorre, e estão listadas no QUADRO 4, de acordo com PRATA (2002, p. 14-18).

² BRADY, N.C., WEIL, R.R. **The nature and properties of soils**. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.881p

QUADRO 4 - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DOS MECANISMOS DE LIGAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS DE AGROTÓXICOS COM AMBIENTE.

| Mecanismo de ligação | Tipo de ligação | Características |
|---|---|--|
| 1- Adsorção química de alta energia | Ligações covalentes | As mais fortes; Formadas por compartilhamento de 1 par de elétrons. Raramente se rompem espontaneamente. |
| | Ligações de pontes de Hidrogênio | A maioria das moléculas possuem potencial de formação |
| 2 Adsorção física – envolvem baixa energia de sorção. | Força de Wan der Waals | São fracas, Podem reforçar atrações mais fortes como ligações covalentes e pontes de Hidrogênio. |
| | Ligações iônicas | Fracas Formadas a partir de dois íons; Importantes na ligação de ingredientes ativos catiônicos e outros com moléculas ionizáveis. |
| 3- Interação hidrofóbica. | É a afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo | Fundamental para a sorção de agrotóxicos hidrofóbicos não iônicos. |

FONTE: PRATA (2002 p.14-18).

Segundo ALLEONI (2002 p.22), a adsorção dos ingredientes ativos de agrotóxicos também depende dos teores de matéria orgânica, de argila, de óxidos de Ferro e de Alumínio (em solos tropicais). As moléculas de agrotóxicos sorvidas aos colóides do solo têm uma determinada energia na ligação química, determinando a indisponibilidade desta, pois está na forma de resíduo ligado.

PRATA (2002, p. 13) define resíduo ligado como sendo compostos que persistem no solo, planta ou animal, na forma da molécula original ou de seus metabólitos, após as extrações químicas utilizadas em análises de forma que não alterem significativamente a natureza da molécula nem a estrutura da matriz. Este é um importante mecanismo de dissipação dos resíduos de agrotóxicos no ambiente, influenciando na biodisponibilidade. A matéria orgânica do solo é uma das principais responsáveis formação de resíduos ligados, por meio de ligações químicas e retenção nas frações húmicas (sorção externa e penetração nos vazios internos).

PRATA (2002 p. 5-12), FAO (1996 p.47), REGITANO (2002 p. 43-49), USDA (2000,

p.4) e FAO (2000), relatam que as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos relacionadas a seus comportamentos ambientais, e, determinam a afinidade natural das substâncias por um ou por outro compartimento do ambiente como no caso de material particulado, matéria orgânica ou carbono orgânico particulado, solubilidade na água superficial ou do solo, volatilização e biota. Estas propriedades podem ser expressas por meio de coeficientes e indicadores.

O **Coefficiente de Adsorção (K_{OC})** foi definido de forma prática por PANNA (2006), como a medida de quão fortemente uma determinada substância química é adsorvida ao solo ao invés de permanecer dissolvida na água.

Para PRATA e LAVORENTI (2002, p.63) e FAO (2000), **Coefficiente de Adsorção (K_{OC})**, é definido como sendo a concentração do ingrediente ativo em estado de sorção (aderido às partículas do solo) e na fase de solução (dissolvido na água do solo). Assim, quanto menor o valor de K_{OC} , maior sua concentração na solução do solo. Substâncias ou moléculas com valores pequenos de K_{OC} são mais propensas a serem lixiviadas do que aquelas com maior K_{OC} . Devido à alta variação em escala desta medida este valor pode ser expresso em logaritmo de K_{OC} ($\log K_{OC}$).

Para PANNA (2006), o K_{OC} é formalmente definido como sendo o resultado da razão entre a massa da substância adsorvida (em uma determinada massa de solo), e a massa de substância que permanece em equilíbrio na solução de solo. Os valores provenientes dessa relação são dependentes do pH e tipo de solo. Dessa forma, é possível encontrar em literatura relatos de uma variada faixa de valores.

O QUADRO 5, apresenta valores referenciais para a mobilidade de substâncias químicas de acordo com o $\log K_{OC}$.

QUADRO 5 - CLASSIFICAÇÃO DA MOBILIDADE DE ACORDO COM K_{OC}

| Log K_{OC} | Classificação |
|--------------|---------------------|
| < 1 | Altamente móvel |
| 1 a 2 | Móvel |
| 2 a 3 | Moderadamente móvel |
| 3 a 4 | Levemente móvel |
| 4 a 5 | Difícilmente móvel |
| > 5 | Imóvel |

FONTE: FAO, 2000.

Agrotóxicos com altos valores de K_{OC} são tipicamente pouco solúveis na água e são

preferencialmente sorvidos ao solo, significando que moléculas com esta característica apresentam menor probabilidade de serem carregadas dissolvidas no escoamento superficial, embora isto ocorra quando aderidas a sedimentos. Na Califórnia (Estados Unidos) foi oficialmente estabelecido que ingredientes ativos com valores de K_{OC} menor do que 1,9 possuem potencial de contaminação para águas subterrâneas (PANNA, 2006).

O **Coefficiente de Partição ou Sorção linear – K_D** - no solo, é um valor referente à relação entre a fração sorvida e a fração em solução de uma determinada molécula. Como é um fenômeno linear, sua unidade de expressão é volume/massa. Para valores de sorção inferiores a 5 L.kg^{-1} , as moléculas tendem a ser pouco sorvidas. Entre 5 e 10 L.kg^{-1} , o potencial de sorção é considerado médio e, acima de 10 L.kg^{-1} considerado alto (PRATA e LAVORENTI, 2002, p.63).

QUADRO 6 - CLASSIFICAÇÃO DE MOBILIDADE DE ACORDO COM $\text{LOG } K_{OW}$ E K_D

| $\text{Log } K_{OW}$ | K_D | Mobilidade |
|----------------------|------------|--------------------|
| > 3,8 | > 10,6 | Extremamente baixa |
| 3,8 – 2,4 | 10,6 – 2,0 | Baixa |
| 2,4 – 1,4 | 2,0 – 0,6 | Intermediária |
| 1,4 – 0,1 | 0,6 – 0,1 | Alta |
| <0,1 | < 0,1 | Muito alta |

FONTE: REGITANO (2002 p.46).

A sorção é maior em solos com alto teor de matéria orgânica, onde a lixiviação tende a ser menor. Quanto maior o valor de sorção (K_D) maior a proporção de moléculas das substâncias na solução de solo e portanto maior a sua mobilidade potencial (PRATA e LAVORENTI, 2002, p.63). Os valores de K_d variam com o K_{OW} (Coeficiente de partição n-octanol-água) como no QUADRO 6.

O **Coefficiente de Partição-n-Octanol-Água - K_{OW}** – é formalmente definido como sendo a medida de como uma substância química se distribui entre dois solventes imiscíveis: água (solvente polar) e octanol (solvente apolar). É a proporção (razão) entre a concentração de uma substância na fração de octanol e a concentração que está dissolvida na camada de água. Assim, é um número sem unidade definida com valor dependente da temperatura. O valor de K_{OW} provê a indicação sobre a polaridade das moléculas e é freqüentemente usado como base para entendimento e como estas podem se distribuir nos tecidos corporais dos animais.

Por exemplo, agrotóxicos com meia vida longa e alta K_{OW} tendem a se bioacumular (PANNA, 2006).

O K_{OW} é importante para definir o destino das moléculas orgânicas no ambiente e as combinações entre as substâncias. Agrotóxicos lipofílicos ($K_{OW} > 4,0$, são rapidamente solúveis em octanol e menos solúveis em água), tendem a se acumular em materiais lipídicos, como por exemplo, a fração orgânica do solo. Os hidrofílicos ($K_{OW} < 1,0$, são rapidamente solúveis em água e menos solúveis em octanol), tendem a apresentar baixa sorção ao solo e ao sedimento e baixa bioconcentração à vida aquática (REGITANO, 2002, p.43).

Solubilidade em Água - S_w – é a medida de quão prontamente uma determinada substância irá se dissolver na água. É expressa como sendo a quantidade máxima de um composto ou substância que irá se dissolver completamente em um litro de água. É normalmente expressa em mg.L^{-1} ou ppm (partes por milhão) ou $\mu\text{g.L}^{-1}$ (micrograma por litro) ou ppb (partes por bilhão). Quanto maior o valor, mais solúvel em água (PANNA, 2006).

De modo geral moléculas de agrotóxicos altamente solúveis (exceto, por exemplo, o Glifosato e MSMA), tendem a apresentar baixa sorção aos solos e sedimentos, em função da baixa afinidade aos colóides, principalmente os orgânicos (REGITANO, 2002 p.44).

O QUADRO 7 apresenta valores indicadores de solubilidade - S_w .

QUADRO 7 - CLASSIFICAÇÃO DA MOBILIDADE DE ACORDO COM A SOLUBILIDADE NA ÁGUA (S_w).

| Solubilidade (S_w) | Classificação |
|------------------------|-----------------------|
| < 0,1 | Insolúvel |
| 0,1 a 1,0 | Levemente solúvel |
| 1 a 10 | Moderadamente solúvel |
| 10 a 100 | Facilmente solúvel |
| > 100 | Altamente solúvel |

FONTE: FAO, 2000.

Pressão de vapor (P) - é uma medida da tendência de volatilização em seu estado puro em função direta da temperatura, não expressa diretamente a taxa de volatilização de um ingrediente ativo. É a principal propriedade na determinação do potencial de volatilização de um composto. Quanto maior a pressão de vapor, maior a tendência do contaminante estar no estado gasoso (CETESB, 2001 p. 65).

A pressão de vapor de um determinado composto ou substância é a medida de quão rapidamente este irá evaporar. Formalmente, a pressão de vapor é definida como sendo a pressão exercida pela substância ou composto em um sistema fechado e em equilíbrio. Varia com a temperatura, aumentando e diminuindo com esta. Pode ser expressa por meio de unidades como: mili-Pascal (mPa), milímetros de mercúrio (mmHg), quantidade por metro quadrado (psi) e atmosferas (atm), (PANNA, 2006). O QUADRO 8 apresenta uma classificação da mobilidade de acordo com valores de pressão de vapor.

Constante de equilíbrio de ionização ácido (pK_a) ou base (pK_b) - Os valores de pK_a ou pK_b indicam a faixa de pH em que uma determinada substância irá se ionizar na solução do solo. As formas ionizáveis se comportam de modo diferente das não ionizáveis, o que pode interferir na disponibilidade das moléculas (REGITANO, 2002 p.45).

Constante da lei de Henry (K_H) – representa a divisão entre fase volatilizada e a dissolvida na água intersticial do solo. Refere-se ao coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido. Quanto maior o valor de K_H , maior é o potencial de volatilização. Geralmente este valor diminui com o aumento da solubilidade. Moléculas com baixa volatilidade apresentam $K_H < 10^{-7}$, volatilidade média K_H entre 10^{-7} e 10^{-5} . A partir de 10^{-5} a volatilização é considerável e acima de 10^{-3} extremamente importante (CETESB, 2001 p. 65) e PRATA (2002 p. 5-12).

QUADRO 8 - CLASSIFICAÇÃO DA MOBILIDADE DE ACORDO COM A PRESSÃO DE VAPOR (P).

| Característica | Valores de P | |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | PRATA (2002, p.6). | REGITANO (2002, p.45). |
| Muito voláteis | $P > 10^{-2}$ | $P > 10^0$ |
| Medianamente voláteis | $10^{-4} \leq P \leq 10^{-5}$ | $10^{-2} \leq P \leq 10^{-1}$ |
| Pouco voláteis | $10^{-7} \leq P \leq 10^{-5}$ | $10^{-5} \leq P \leq 10^{-3}$ |
| Não voláteis | $P < 10^{-8}$ | $P < 10^{-6}$ |

FONTE: PRATA (2002, p.6) e REGITANO (2002, p.45).

Persistência – também expressa como meia-vida ($t_{1/2}$) ou DT_{50} (em dias, semanas ou anos). É o tempo requerido para a concentração da substância ser dissipada no ambiente decrescer em 50%. O decréscimo é causado por processos bióticos (causado por degradação com atuação de organismos vivos - biodegradação) e abióticos (causados por processos físico-químicos como hidrólise, fotólise e oxidação, que abrange os processos de mineralização,

degradação, formação de resíduos ligados, absorção e transporte). Como resultado final, tem-se compostos minerais como CO₂, água, HCl, SO₂ e substâncias intermediárias que podem ter relevância ambiental (FAO, 2000) e PANNA (2006).

Toxicidade – para organismos aquáticos ou mamíferos – Os efeitos tóxicos agudos são a expressão da concentração que causa efeito de morte para 50% dos indivíduos testados e são sinalizadas como concentração letal (CL₅₀) para organismos aquáticos ou dose letal (DL₅₀) para mamíferos. Ainda, mais relevante é a concentração sem efeito observado – NOEC (Non Observed Effect Concentration) que determina a dose do produto que não causa efeito tóxico crônico, sendo esta a maior concentração testada que não causa efeito crônico para os organismos teste e podem ser determinadas pelos critérios citados por KNIE e LOPES (2005 p. 1-288), NIEWEGLOWSKI *et al.* (1997 p. 1-77) e NIEWEGLOWSKI *et al.* (1999).

2.7 VARIÁVEIS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Estão descritas abaixo as características das substâncias pesquisadas neste trabalho nas águas do rio Toledo, os fatores que determinam a presença destas no corpo hídrico, bem como as implicações ambientais. Algumas informações sobre os níveis máximos aceitáveis de alguns elementos estudados na água, para diferentes finalidades, estão descritos no APÊNDICE 6.

2.7.1 Metais ou elementos-traço

De acordo com GUILHERME, *et al.* (2005 p.13) a presença de elementos-traço (metais) na água, sedimentos ou solo é consequência da geoquímica das rochas e solos de origem na bacia (liberados da rocha matriz por intemperismo), poluição antropogênica (derivada de resíduos ou deposição atmosférica) e reações químicas (adsorção de partículas e outras superfícies e deposição nos sedimentos). Uma parte destes metais encontra-se na coluna

d'água na fração não-dissolvida adsorvido à superfície de partículas sólidas em suspensão.

CAMPOS *et al.* (2003), estabeleceu as concentrações basais de metais pesados nos latossolos brasileiros onde ficaram caracterizadas as seguintes médias, considerando-se a grande variação devido às diferentes origens dos materiais parentais dos latossolos:

- Cádmio: $0,66 \pm 0,19 \text{ mg Cd kg}^{-1}$;
- Cobre: $65 \pm 74 \text{ mg Cu kg}^{-1}$;
- Níquel: $18 \pm 12 \text{ mg Ni kg}^{-1}$;
- Chumbo: $22 \pm 9 \text{ mg Pb kg}^{-1}$;
- Zinco: $39 \pm 24 \text{ mg Zn kg}^{-1}$.

Dentre os elementos citados, os Hidróxidos de Ferro⁺³, introduzidos ou formados no corpo de água, apresentam grande afinidade por cátions metálicos, formam complexos de superfície (PO_4^{-3} , SiO_4^{-4}) e podem remover quantidades significativas de elementos-traço. Na interface anóxica que pode ocorrer entre o sedimento e a coluna d'água, estes óxidos podem representar uma grande parte dos materiais particulados. Da mesma forma os óxidos de Manganês (+2 e +4) tem grande afinidade pelos metais e possuem grande superfície específica. Os silicatos e óxidos de Alumínio têm pouco efeito nesta remoção. Os Carbonatos (CaCO_3) também podem adsorver os Fosfatos e metais (em pequena quantidade), incorporando-os aos sedimentos. A superfície dos organismos da microbiota aquática tem grande afinidade por elementos-traço como o Cádmio, Cobre, Níquel, Chumbo, e Zinco através da formação de complexos de superfície, onde atuam como nutrientes essenciais (GUILHERME, *et al.* 2005, p.5).

Na água os elementos traços podem interagir com outros solutos, formando complexos e permanecendo na forma dissolvida. Podem ainda, se ligar a outras partículas inorgânicas ou orgânicas através de adsorção e assimilação, ficando neste caso na forma particulada, e nesta forma pode ser precipitado ou sedimentado nos leitos dos rios, podendo retornar à forma dissolvida através da mineralização por meio da biota, dessorção ou ressolubilização. Próximo à interface água-sedimento pode ocorrer uma área anóxica onde reações de redução e dissolução de óxidos de Fe^{+3} e Mn^{+4} podem liberar metais catiônicos adsorvidos a estes, como por exemplo Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} ou aniônios (exemplo AsO_3^{-3}). Estas reações levam também à liberação de Fe^{+2} e Mn^{+2} que são oxidados ao encontrarem o Oxigênio da água na região

próxima à superfície, sendo novamente precipitados, e formado novamente óxidos de Fe^{+3} e Mn^{+4} , que poderão adsorver outros metais e podem sofrer nova sedimentação, ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução. Para cátions metálicos a concentração na forma dissolvida decresce com o aumento do pH. (GUILHERME *et al.*, 2005).

Alguns insumos agrícolas ou subprodutos, quando usados com finalidade corretiva ou nutricional, os fertilizantes, calcários, esterco, lodos de esgoto e pesticidas, podem se constituir em fonte significativa de poluição dos solos e água (CANADÁ, 1999 p.15 e GUILHERME, *et al.*, 2005 p.5).

Relativamente à utilização de dejetos da suinocultura, MOREIRA *et al.*, (2004) e SOUZA *et al.*, (2004) afirmam que embora a prática de adubação de lavoura com dejetos seja recomendável, tanto para o descarte dos resíduos como para a ciclagem de nutrientes para as lavouras. Às rações de suínos é usual a adição de Cobre e Zinco e Manganês (MOREIRA *et al.*, 2004). O uso indiscriminado de dejetos destes animais como adubo, pode levar ao acúmulo destes elementos, podendo comprometer a qualidade do solo, água e outros sistemas. Em um estudo realizado em área suinícola de Santa Catarina, MOREIRA *et al.* (2004) mostraram que nas áreas com aplicação de dejetos em solos do tipo Cambissolo, Neossolo e Nitossolo, houve aumento dos teores de Cobre e Zinco comparativamente às áreas controle. No caso do Manganês os resultados foram muito variáveis, o que foi atribuído ao material basáltico de origem que possuem elevado teor de óxidos de Manganês.

Nos itens 2.7.1.1 e 2.7.1.2 estão descritas as características a do comportamento ambiental do Cobre e do Zinco, avaliados neste estudo por se tratarem de micronutrientes utilizados nas rações de suínos, que podem ter carreamento para o Rio Toledo.

2.7.1.1 Cobre

O Cobre é um metal pesado constituinte comum das águas naturais. As fontes naturais de Cobre são a intemperização de Sulfetos (Calcopirita, CuFeS_2 , Calcocita, Cu_2S) e Carbonatos (Malaquita, Azurita, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$). No solo, o Cobre $^{+2}$ (II) é fortemente adsorvido ao húmus, óxidos metálicos insolúveis e sulfetos. Em pH básico, tende a formar

complexos solúveis (GUILHERME, *et al.* 2005 p.5). Assim, pequenas quantidades de Cobre são de origem natural, pois os minerais de Cobre são relativamente insolúveis. Conforme especiação do Cobre e da variação físico-química da água (temperatura, dureza e Turbidez) pode variar a toxicidade deste elemento aos organismos. Os sais divalentes de Cobre na forma de Cloreto, Sulfato e Nitrato são altamente solúveis na água. Os Carbonatos, Hidróxidos, Óxidos e Sulfitos não o são. Em águas alcalinas os íons precipitam como hidróxido ou carbonato de Cobre básico e são removidos por absorção ou sedimentação. Altas concentrações de Cobre são geralmente relacionadas a fontes antrópicas (CANADÁ, 1999 p.15). Acumulado no sedimento pode ser remobilizado através de substâncias formadoras de complexos. A toxicidade é aumentada na presença de Cádmio, Zinco ou Mercúrio (FATMA, 1999). No solo o Cobre⁺² é fortemente adsorvido ao húmus, óxidos metálicos insolúveis e sulfetos. De acordo com NRIAGU e PACYNA³, citados por GUILHERME, *et al.*, (2005 p.5), são introduzidas anualmente aos solos no mundo por meio do usos de resíduos de fontes orgânicas e inorgânicas um total de 541 a 1367 (10^6 kg ano⁻¹) de Cobre. Para os ambientes aquáticos estimou-se que a contaminação seja de 35 a 190 (10^6 kg ano⁻¹). Conforme GUILHERME, *et al.* (2005, p.9), algumas das contribuições de insumos agrícolas na contaminação de solos com Cobre são:

- Lodo de esgoto: 50 a 3300 mg kg⁻¹;
- fertilizantes fosfatados: 1 a 300 mg kg⁻¹;
- calcários: 2 a 125 mg kg⁻¹;
- fertilizantes nitrogenados: 1 a 15 mg kg⁻¹;
- esterco: 2 a 60 mg kg⁻¹;
- agrotóxicos: 4 a 50 %.

De acordo com BRITISH COLUMBIA (1998), o Cobre é medido na forma total ou dissolvida nas amostras de água. É fundamental como micro nutriente para a nutrição das plantas e animais e quantidades aumentadas na água podem provocar gosto desagradável ao beber (CANADÁ, 1999 p.15, BRITISH COLUMBIA, 1998). Doses muito prolongadas podem causar danos no fígado. É altamente tóxico para os peixes (FATMA, 1999, p.48) e para outras

³ NRIAGU, J.O, PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals, *Nature*, 333:134-139, 1988.

formas de vida aquática em quantidades relativamente baixas (BRITISH COLUMBIA, 1998).

2.7.1.2 Zinco

Abundantes na natureza o Zinco elementar e os óxidos de Zinco são apenas levemente solúveis na água, mas na forma de Cloretos e Sulfatos são altamente solúveis. Assim, sua presença na água está vinculada à sua forma química, onde é usualmente encontrado na forma de traços. A presença de sílica aumenta sua concentração na água uma vez que este se liga com a sílica (CANADÁ, 1999, p.65).

O Zinco $^{+2}$ é um cátion de baixa mobilidade, que é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas, também forma sulfetos insolúveis (GUILHERME *et al.*, 2005). No ambiente também pode formar complexos com amoníaco, aminas, cianetos e halogêneos. Acumula-se no sedimento 45 – 60 % de forma residual e, portanto, não é acessível para organismos aquáticos, porém, pode ser remobilizado do sedimento através de formadores de complexos (FATMA, 1998, p.61). Apresenta efeitos tóxicos agudos e crônicos para organismos aquáticos, particularmente para peixes. Sua toxicidade decresce no ambiente na medida em que a dureza da água aumenta (devido à presença de Cálcio e Magnésio e outros sais). Por outro lado a toxicidade aumenta com o aumento da temperatura e com o decréscimo da concentração de Oxigênio dissolvido na água. Efeitos tóxicos subletais podem ser aumentados na presença de Cobre e Cádmio. De acordo com CANADÁ (1999, p.65) e GUILHERME *et al.*, (2005), os íons de Zinco são rapidamente adsorvidos em sedimentos ou solos e sua solubilidade aumenta com a acidez. Nas amostras de água podem ser medidos na forma total ou dissolvido, sendo que nas águas naturais é normalmente encontrado em concentrações menores que $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Em área de águas naturalmente ácidas podem alcançar concentrações de 50 mg.L^{-1} . No ambiente as duas importantes fontes de Zinco são os seus sulfetos (esfalerita) (e Sulfeto de Zinco) e carbonatos (smitsonita e Carbonato de Zinco), sendo que o calcário pode contribuir com Zinco para o ambiente. É um metal largamente utilizado na indústria na forma de óxido de Zinco (tintas, borracha, têxteis, etc.) e também na agricultura e pecuária como micronutriente onde é fundamental para o funcionamento de certas enzimas (CANADÁ, 1999, p.65).

De acordo com NRIAGU e PACYNA³ citados por GUILHERME, *et al.* (2005 p.5) são introduzidas anualmente aos solos no mundo por meio do uso de resíduos de fontes orgânicas e inorgânicas um total de 689 a 2054 (10^6 kg ano⁻¹) de Zinco. Para os ambientes aquáticos estimou-se que a contaminação seja de 77 a 375 (10^6 kg ano⁻¹). As contribuições de alguns insumos agrícolas na contaminação de solos com Zinco podem ser:

- lodo de esgoto: 700 a 49000 mg.kg⁻¹;
- fertilizantes fosfatados: 50 a 1450 mg kg⁻¹;
- calcários: 10 a 450 mg kg⁻¹;
- fertilizantes nitrogenados: 1 a 42 mg kg⁻¹;
- esterco: 15 a 250 mg kg⁻¹;
- agrotóxicos: 1,3 a 25 mg.kg⁻¹ (GUILHERME, *et al* 2005 p.9).

2.7.2 Condutividade elétrica

É a medida da habilidade da água em conduzir uma corrente elétrica. Representa a resistência elétrica à 25°C, expressa em microSiemens.cm⁻¹. Na água é originada pela presença de sais dissolvidos na forma de íons dissociados eletroliticamente. Estes íons podem ter origem antropogênica (descargas industriais, consumo de sais em residência e comércio) ou geogênica (decomposição de rochas). A carga de sais na água é composta por cátions (Sódio, Cálcio, Magnésio, Potássio) e ânions (Cloretos, Sulfatos, Bicarbonatos, Carbonatos e Nitratos). Altas cargas de sais na água tem seus efeitos negativos principalmente em períodos de baixa vazão. Podem afetar as comunidades ecológicas, pois cada biocenose é composta de organismos fisiologicamente diferentes e sua regulação pode ser dependente do teor deste sais. (FATMA, 1998, p. 21).

De acordo com CANADÁ (1998) e CANADÁ (1994 p.21), a importânde este indicador está na possível correlação que esta medida tem com a presença de sólidos dissolvidos na água.

³ NRIAGU, J.O, PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals, *Nature*, 333:134-139, 1988.

Existe a possibilidade de estabelecer uma correlação entre a Condutividade elétrica e a quantidade de sólidos dissolvidos. Condutividade elétrica Segundo FATMA (1998, p.21), 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ correspondem à cerca de 1000 mg.L^{-1} de sólidos dissolvidos.

2.7.3 Turbidez

Representa o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar uma amostra de água devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e de detritos orgânicos, algas e bactérias, plâncton, dentre outros (CANADÁ, 1994 p.21).

A erosão das margens dos rios em estações chuvosas é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da Turbidez das águas. Os esgotos sanitários e diversos efluentes industriais também provocam elevações na Turbidez das águas. A alta Turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e algas. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode, por sua vez, suprimir a produtividade de peixes. Logo, a Turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de um corpo hídrico. (CETESB, 2005; CANADÁ, 1994 p.21 e BRITISH COLUMBIA, 1998).

Para BRITISH COLUMBIA (1998), a Turbidez é normalmente reportada em NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) sendo citada como limite: 1 NTU (proteção à saúde), 5 NTU (para fins estéticos).

De modo geral águas cristalinas apresentam Turbidez < 10 NTU (unidades nefelométricas de Turbidez) e as águas muito turvas Turbidez > 20 NTU (FATMA, 1999 p.26).

2.7.4 Temperatura da água

De acordo com FATMA (1998, p.16) MCNEELY . (1979, p.58); CANADÁ (1994, p.23-25), a temperatura pode influenciar quase todos os processos físico-químicos e biológicos. Toda a biota aquática é aclimatada a uma determinada temperatura, possuindo inclusive uma temperatura preferencial. Como efeito físico causam alterações na viscosidade e densidade, que por consequência causam alteração na velocidade de sedimentação, com a elevação ou queda da temperatura, respectivamente. A transferência de gases para a atmosfera é paumentada ocorrendo diminuição da solubilidade de gases na água. Em água doce com a pressão atmosférica normal, o aumento da temperatura diminui as concentrações de saturação de Oxigênio. Como efeito físico-químico, à elevação da temperatura provoca aumento da concentração do amoníaco livre e tóxico para peixes (NH_3), portanto uma evasão de substâncias tóxicas voláteis e aumento da velocidade de reação dos processos químicos e bioquímicos aeróbios e anaeróbios, aumento da atividade metabólica dos organismos aquáticos.

2.7.5 Oxigênio dissolvido

A concentração de Oxigênio dissolvido na água pode oscilar muito e seu equilíbrio no ambiente é dependente da pressão atmosférica e da temperatura. O Oxigênio é consumido na oxidação da matéria orgânica viva ou morta, ou ainda, no metabolismo de plantas, animais e bactérias e em processos fornecedores de energia como no caso da fotossíntese, pela decomposição aeróbica de compostos de carbono e pela nitrificação de Amônio (NH_2^-). Baixas concentrações de Oxigênio indicam processos de consumo através de substâncias lançadas na água. Saturações de Oxigênio da água podem ser resultados de alta atividade biológica (fotossíntese) indicando processos de eutrofização (FATMA, 1999 p.22-24).

Este fenômeno ocorre em águas em que a decomposição dos compostos orgânicos lançados leva à liberação de sais minerais no meio, especialmente os de Nitrogênio e Fósforo, que são utilizados como nutrientes pelas algas. A contribuição fotossintética de Oxigênio só é

expressiva após grande parte da atividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica ter ocorrido, bem como após terem se desenvolvido também os protozoários que, além de decompositores, consomem bactérias clarificando as águas e permitindo a penetração de luz. Este efeito pode "mascarar" a avaliação do grau de poluição de uma água, quando se toma por base apenas a concentração de Oxigênio dissolvido. Sob este aspecto, águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de Oxigênio dissolvido (devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos), enquanto que as águas limpas apresentam concentrações de Oxigênio dissolvido elevadas, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação. No entanto, uma água eutrofizada pode apresentar concentrações de Oxigênio bem superiores a 10 mg.L^{-1} , mesmo em temperaturas superiores a 20°C , caracterizando uma situação de super saturação (CETESB, 2005).

De acordo com BRITISH COLUMBIA (1998) as fontes antrópicas que causam decréscimo de Oxigênio são: desflorestamento, efluentes de fábricas, agricultura, efluentes de esgotos domésticos e estações de tratamento e alagamentos (lagos). São considerados saturados de Oxigênio dissolvidos os ambientes com 8 mg.L^{-1} , de O_2 a temperatura de 25°C .

2.7.6 pH

De acordo com MCNEELY *et al.*, (1979, p.44) e CANADÁ (1994, p.21) a medida de pH indica o balanço entre ácidos e bases na água e é a medida da concentração de íons de Hidrogênio na solução. Os valores de pH são indicativos do poder solvente da água, assim, reatividade química de rochas e solos.

O valor do pH das águas limpas, se difere no valor neutro (pH 7,0) pela presença de ácido carbônico, substâncias húmicas ou pela entrada de água subterrânea com características ácidas ou alcalinas. A maior influência sobre o pH das águas, é exercida pelas características geológicas da bacia hidrográfica. (FATMA, 1998, p.19 e MCNEELY *et al.*, 1979, p.44).

Os processos biológicos (fotossíntese e respiração) e também a turbulência e a aeração influenciam o pH pela variação de dióxido de carbono (MCNEELY *et al.* 1979, p.44)

O lançamento de efluentes nos corpos de água através da transformação microbiana

da matéria orgânica, ou poluentes atmosféricos (chuva ácida) também contribuem para a modificação do pH. Violações demoradas dos valores de pH naturais de um corpo hídrico ou fortes oscilações de pH em curto prazo resultam na inibição dos processos metabólicos, na redução de espécies de organismos ou no poder de autodepuração. O valor de pH tem processo decisivo na biodisponibilidade das substâncias (principalmente metais) (FATMA, 1999, p.19).

De acordo com BRITISH COLUMBIA (1998), valores de pH muito básicos ($> 8,0$) tendem a solubilizar a Amônia tóxica na água, metais pesados e outros sais e ainda precipitar sais de carbonato. Níveis de pH mais ácidos ($<6,0$) interferem aumentando as concentrações de Dióxido de Carbono e Ácido Carbônico.

Relativamente à Amônia, sua toxicidade é fortemente influenciada pelo pH, que influencia o equilíbrio entre a Amônia não ionizada (NH_3) e o íon Amônio (NH_4^+). Como a forma de Amônia não ionizada (NH_3) é muito mais tóxica que o íon Amônio, a Amônia total tende a ser mais tóxica em pH elevado (pH baixo favorece a formação de (NH_3)). Em pH básico muitos metais formam hidróxidos e carbonatos que são relativamente insolúveis e usualmente precipitáveis. A diminuição do pH, altera as superfícies de cargas e forças atrativas destes hidróxidos, o que resulta na dessorção destes metais. Como o processo de adsorção pode ser reversível, existe a preocupação sobre o efeito potencial que existe na acidificação do meio em termos de desprendimento de metais agregados ao sedimento (CANADÁ, 1999, p.70).

CANADÁ (1994, p.21), recomenda que os efluentes não devem causar no corpo receptor oscilação maior do que 0,5 unidades de pH para não afetar a vida aquática.

2.7.7 Demanda Bioquímica de Oxigênio – $\text{DBO}_{5 \text{ dias}}$

A DBO_5 (Demanda Bioquímica de Oxigênio, 5 dias a 20°C), representa a quantidade de Oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para a forma inorgânica estável. A DBO_5 é medida por meio da quantidade de Oxigênio consumido em uma amostra durante um período de 5 dias em temperatura de incubação a 20°C . Nesta análise é considerado o metabolismo dos microrganismos heterotróficos onde os

compostos orgânicos biodegradáveis são transformados em produtos finais estáveis ou mineralizados, tais como: água, Gás Carbônico, Sulfatos, Fosfatos, Amônia , Nitratos, entre outros. Assim, neste processo, há consumo de Oxigênio da água e liberação da energia contida nas ligações químicas das moléculas decompostas. Os maiores aumentos em termos de DBO_5 , num corpo de água, são provocados por despejos de origem predominantemente orgânica. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do Oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática (CETESB, 2005).

A DBO_5 não representa por si um poluente, mas uma medida da poluição orgânica. Simboliza apenas a quantidade de Oxigênio consumido para mineralizar a matéria orgânica, sendo assim não indica a presença de outros compostos orgânicos não degradados nas condições de teste, não identificando ou quantificando efeitos tóxicos ou materiais inibitórios na atividade microbiana durante o teste. Embora a DBO_5 e a DQO (Demanda Química de Oxigênio) indiquem o potencial de redução de Oxigênio na água, não existe necessariamente correlação entre estas duas variáveis (MCNEELY *et al.*, 1979, p.32).

2.7.8 Demanda Química de Oxigênio - DQO

Esta medida expressa a quantidade de Oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica, através de um agente químico, normalmente o Dicromato de Potássio. Estima a quantidade de material orgânico redutor presente na água. Não indica a natureza do material orgânico, nem possibilita a diferenciação entre materiais orgânicos oxidáveis e inorgânicos oxidáveis. Não são medidos com a DQO, as formas de Nitrogênio reduzidos. Não existem critérios fixos para valores aceitáveis de DQO na água, mas corpos hídricos com DQO alta podem apresentar déficit de Oxigênio para os organismos aquáticos. É citado que valores de $\text{DQO} > 8 \text{ mg.L}^{-1}$ podem resultar em mau odor em produtos têxteis (MCNEELY *et al.* , 1979, p.32).

Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO_5 . O aumento da concentração de DQO num corpo de água se deve principalmente a despejos de origem industrial. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO_5 para observar a

biodegradabilidade de despejos. Como na DBO_5 mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais facilmente biodegradável será a amostra analisada (CETESB, 2005).

2.7.9 Sólidos

Sólidos dissolvidos totais avalia a quantidade de material dissolvido que se encontra na coluna d'água, podendo variar grandemente (ex. 0 –1000 mg. L⁻¹) em águas naturais. Sais dissolvidos como Sódio, Cloretos, Magnésio e Sulfato contribuem com valores elevados de resíduos filtráveis (sólidos dissolvidos totais –SDT), alterando as propriedades físico-químicas da água. Altas concentrações de sólidos dissolvidos na água limitam sua adequação para o tratamento como água potável e como fonte para irrigação. As principais fontes de contaminação da água com sólidos suspensos são: agricultura, estações de tratamento de esgotos, esgotos não tratados, efluentes industriais tratados ou não e mineração (BRITISH COLUMBIA, 1998; MCNEELY *et al.* , 1979).

2.7.10 Nutrientes

São considerados os nutrientes mais importantes os compostos de Nitrogênio e Fósforo mais importantes pois são favorecedores da eutrofização.

2.7.10.1 Nitrogênio

Algumas formas de Nitrogênio podem apresentar propriedades tóxicas. O enriquecimento com nutrientes e a eutrofização podem causar muitas alterações nas

populações e comunidades aquáticas. A alteração mais importante na comunidade fitoplanctônica ocorre quando as algas cianofíceas (cianobactérias ou algas azuis) passam a predominar. O aumento da produtividade algal provoca também o aumento do consumo de Oxigênio, causando a ocorrência de baixas concentrações deste nas camadas mais profundas dos lagos e dessa forma a diversidade é afetada. As formas antrópicas de Nitrogênio incluem os efluentes domésticos e industriais, fossas sépticas, escoamento superficial da agricultura e urbano, percolados de aterros sanitários ou outros depósitos, Óxido Nítrico e Dióxido de Nitrogênio de escapamentos de veículos. Enfim, todas as formas de Nitrogênios inorgânicos lançados no ambiente tem potencial para nitrificação (CANADÁ, 1999, p.78 e CANADÁ, 2003, p.1).

O Nitrogênio amoniacal é um nutriente presente na água na forma do cátion Amônio (NH_4^+). O Amônio é liberado continuamente na água através da decomposição das substâncias nitrogenadas (proteínas, aminoácidos e uréia). Em ambiente anaeróbico o Amônio pode surgir pela redução do Nitrato (amonificação do Nitrato). Via de regra, o Nitrogênio amoniacal, nas águas é oxidado por microrganismos nitrificantes, via Nitrito, para o Nitrato, o que pode significar uma carga grande para o equilíbrio do Oxigênio no corpo hídrico. Está relacionado com o amoníaco tóxico (NH_3). Favorece a eutrofização através de sua transformação em Nitrato. Em situações com valores de pH acima de 7,0 e temperatura crescente, o amoníaco se faz presente e é altamente tóxico para peixes. Quando analisado o amoníaco ionizado (NH_4^+) inclui o amoníaco não ionizado (NH_3). Concentrações de (NH_3) na faixa de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ pode causar danos para alevinos, concentrações letais para peixes estão na ordem de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ a $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (FATMA, 1999, p.28). Fatores como pH e temperatura, presença de outros poluentes, concentração de Oxigênio dissolvido, Cálcio e alcalinidade influenciam na toxicidade da Amônia. A ação da mistura de Amônia com outros tóxicos é geralmente sinérgica (Cobre, Zinco, Fenol, Cianeto) (CANADÁ, 1999, p.78).

O Nitrito (NO_2^-) é o ânion derivado do ácido nitroso muito solúvel em água. O Nitrito aparece em uma fase intermediária natural do ciclo do Nitrogênio, na oxidação microbiana do Nitrato. Via de regra, o Nitrito formado é imediatamente oxidado para a forma de Nitrato (nitrificação) ou reduzido para a forma de Nitrogênio gás (desnitrificação). Em casos de aumentos drásticos de amoníaco ionizado (NH_4^+), e valores elevados de pH e temperatura, a nitrificação pode ocorrer mais rapidamente originando NH_3^+ , tóxicos para peixes. A toxicidade do Nitrito diminui com o aumento do pH. (CANADÁ, 1999, p.78; FATMA, 1999, p.31 e BRITISH

COLUMBIA, 1998).

Os Nitratos (NO_3^-) são os ânions derivados do Ácido Nítrico. São muito solúveis em água, sendo a forma mais oxidada e estável do Nitrogênio na água. Nos corpos d'água está geralmente presente em concentrações moderadas como metabólito natural do processo de nitrificação (conversão da Amônia ou Nitrito para Nitrato). Como o Nitrato é a forma primária de Nitrogênio utilizada pelas plantas que convertem o Nitrato em Nitrogênio orgânico para estimular o crescimento, quantidades excessivas podem resultar em proliferações em massa de fitoplâncton e macrófitas aquáticas. As principais fontes de poluição são os adubos de solo, esgotos sanitários humanos e animais, e ainda a deposição atmosférica. O Nitrato se converte em grande problema de poluição de águas subterrâneas em áreas de solos frágeis e permeáveis com grande utilização de Nitrogênio inorgânico para adubação. O consumo de água com concentrações acima de 10 mg.L^{-1} pode causar metahemoglobinemia (FATMA, 1999 p. 32; BRITISH COLUMBIA, 1998 e MCNEELY *et al.* , 1979, p.28).

Analiticamente, as formas orgânicas e amoniacais do Nitrogênio podem ser quantificadas juntas através de procedimentos próprios: método macro Kjeldhal ou método semi micro Kjeldhal. Ao Nitrogênio combinado (orgânico e amoniacal) obtido através do uso de uma dessas técnicas, denomina-se Nitrogênio Kjeldhal ou Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK), refletindo o método analítico empregado. Ao adicionar-se a este resultado, as concentrações de Nitrogênio das formas oxidadas (Nitritos e Nitratos), também denominadas como Nitrogênio Total Oxidado, tem-se um método de valoração do Nitrogênio Total (APHA, 1995).

O indicador Nitrogênio Kjeldahl representa a medida da Amônia e outras formas de Nitrogênio orgânico, presentes em detritos ou dejetos orgânicos provenientes das atividades biológicas. Este, pode contribuir para uma avaliação geral da abundância de nutrientes na água. Não existem critérios estabelecendo quantidades máximas no ambiente a partir dessa medida, uma vez que, está relacionada às outras formas de Nitrogênio (BRITISH COLUMBIA, 1998 e MCNEELY *et al.* , 1979, p.29).

2.7.10.2 Fósforo

O Fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida, sendo parte das estruturas celulares. Altamente reativo não ocorre em sua forma elementar aparecendo nas formas inorgânicas derivadas do Ácido Fosfórico ou em ligações orgânicas (Ácidos Polifosfóricos e Polifosfatos). Na água podem estar presentes em quatro frações diferentes: inorgânicas não dissolvidas, orgânicas não dissolvidas, inorgânicas dissolvidas e orgânicas dissolvidas (FATMA, 1999, p.33).

Aparece em águas naturais devido principalmente às descargas de esgotos sanitários. Nestes, os detergentes superfosfatados empregados domesticamente constituem a principal fonte, além da própria matéria fecal, que é rica em proteínas. Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, agrotóxicos, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam Fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas causam aumento de Fósforo em águas naturais. Assim como o Nitrogênio, o Fósforo é um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um macro-nutriente, por ser exigido também em grandes quantidades pelas células. Por outro lado, o excesso deste em esgotos sanitários e efluentes industriais também leva a processos de eutrofização das águas naturais (CETESB, 2005).

De acordo com CANADÁ, 1999, p. (78), a disponibilidade do Fósforo está correlacionada às taxas de absorção e desprendimento deste pela biota, especiação química (forma orgânica ou inorgânica), abundância relativa deste elemento e tempo de residência da fração dissolvida de Fósforo no ambiente. A forma predominante de ortofosfato é o H_2PO_4^- (10%) e HPO_4^- (90%). Os Fosfatos são rapidamente complexados com cátions disponíveis na água (exemplo: Ferro, Alumínio e Cálcio), formando complexos insolúveis, quelados e sais. A formação e a dissolução destes compostos é a maior parte do ciclo do Fósforo que ocorre em função do pH, da concentração de Fosfatos, íons metálicos e ligantes, da solubilidade de vários compostos metalo-fosfóricos, do potencial redox e das atividades da biota (bactérias, fungos, plâncton e vertebrados). Estas associações removem o fosfato da coluna d'água e reduzem a concentração de muitos metais pela precipitação de compostos metalo-fosfóricos.

2.7.11 Coliformes

O estudo da contaminação bacteriana por meio da determinação da presença de coliformes provê uma estimativa do grau de contaminação por fezes humanas, de animais e outras bactérias naturalmente presentes no solo e vegetação (BRITISH COLUMBIA, 1999).

A definição do grupo coliformes é relacionada da seguinte forma conforme BOLMANN *et al.* (2005, p.21):

“COLIFORMES TOTAIS - indicador que representa vários gêneros de bactérias pertencentes à família Enterobacteriaceae. A definição histórica deste grupo está baseada no método usado para sua detecção (através da possibilidade de fermentação da Lactose), e não na sua sistemática. Deste modo, quanto à técnica de fermentação é empregada, o grupo é definido por compreender todos os gêneros de bactérias anaeróbias facultativas (não apenas as de origem fecal), gram-negativas e não formadoras de esporos capaz de multiplicar-se no Caldo Lactosado com temperatura de 35°C, com produção, em 48 horas, de ácidos e de gás (APHA, 1995). A técnica de fermentação em Tubos Múltiplos é empregada para acessar o conceito de” densidade de coliformes “cuja mensuração é importante para se ter uma noção da ordem de grandeza da população bacteriana de um manancial. O resultado é normalmente expresso por uma concentração estatisticamente provável de coliformes: o Número Mais Provável de Coliformes presentes”;

“COLIFORMES FECAIS - Dentre as bactérias pertencentes ao grupo anterior, o Número Mais Provável de Coliformes Fecais é empregado para a investigação da poluição por conteúdo fecal em rios e águas de abastecimento. O indicador é utilizado para avaliar a eficiência da operação de sistemas de tratamento de efluentes, da balneabilidade das águas dos rios e do mar, além de servir como elemento de controle em sistemas de monitoramento dos recursos hídricos em geral. Embora não sejam particularmente deletérias à saúde (as bactérias deste grupo são oriundas do intestino de animais de sangue quente). A medida da densidade bacteriana serve como indicadora de poluição fecal. A presença nas águas dos corpos hídricos, indica possibilidade da presença de bactérias patogênicas. Esta, será tanto maior quanto maior o Número Mais Provável de Coliformes Fecais.”

Em substituição ao termo Coliformes Totais acima descrito, a Resolução Conama 357/2005 em BRASIL (2005), estabelece o termo Coliformes Termotolerantes como sendo:

- “...bactérias gram-negativa, em forma de bacilos, oxidase negativas, caracterizadas pela enzima B-galactosidase. Podem crescer em meios contendo agentes tensoativos e fermentar a lactose em temperaturas de 44 - 45°C, com produção de ácido, gás e aldeído. Além de estarem presentes nas fezes humanas e de animais homeotérmicos, ocorrem em solos, plantas e outras matrizes ambientais que não tenham sido contaminados por material fecal. “

Substituindo indicador denominado Coliformes Fecais, a Resolução Conama 357/2005 em BRASIL (2005), cita a bactéria *Escherichia coli* como o organismo indicador da presença de material fecal, de animais de sangue quente. Esta é a única espécie do grupo dos coliformes termotolerantes cujo habitat exclusivo é o intestino humano e de animais homeotérmicos onde ocorre em elevadas densidades.

2.7.12 Toxicidade para organismos aquáticos

A Resolução Conama 357/2005, estabelece esta denominação para os ensaios realizados em laboratório, para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos aquáticos. Define ainda o uso de testes crônicos e agudos como ferramentas a serem utilizadas no monitoramento da qualidade da água. Para rios Classe 1 e Classe 2 não devem ser observados efeitos tóxicos crônicos aos organismos aquáticos em testes padronizados e para Rios Classe 3 e Classe 4, não devem ser observados efeitos tóxicos agudos (BRASIL, 2005).

A toxicidade pode ser definida como sendo a capacidade que os agentes químicos lançados no meio ambiente possuem de causar efeito(s) deletério(s) aos organismos ou biocenoses devido a suas propriedades, concentrações e combinações. Sendo exemplo deste efeito, substâncias que apresentam influência sobre as propriedades químicas e físicas do meio e, conseqüentemente, sobre as condições de vida dos organismos. Afirmam ainda que, a aplicação dos testes de toxicidade aguda para detectar substâncias tóxicas em corpos d'água, representa uma metodologia analítica complementar a outros métodos aplicados na avaliação da qualidade da água de rios, pois, os métodos analíticos químicos convencionais são quantitativos apenas para as substâncias mensuradas e, não demonstram os efeitos dos contaminantes sobre os organismos vivos. Assim, somente os sistemas biológicos (organismos ou partes deles) podem detectar os efeitos tóxicos das substâncias. A utilização dos métodos de avaliação de toxicidade aguda ou crônica, pois existe a preocupação de que anteriormente à manifestação destes efeitos, certamente, muitos outros danos aos ecossistemas em nível sub crônico podem ocorrer. Assim, através de testes de toxicidade laboratoriais, o potencial tóxico das substâncias químicas pode ser colocado contra o sistema de autoproteção dos organismos-teste, que reagem ao efeito global das substâncias presentes no meio, indicando os efeitos destas, liberando informações sobre a qualidade deste meio e sobre impacto potencial ou existente. Não existe organismo ou biocenose que possa ser usada, de forma uniforme, para identificar todos os efeitos possíveis dos agentes tóxicos sobre os ecossistemas em suas estruturas bióticas e abióticas. Os valores de CE (Concentração Efetiva), CL (Concentração Letal) e FT (Fator de Toxicidade) determinados sob as condições estipuladas para os experimentos laboratoriais, são apenas indicadores toxicológicos, que expõem o risco potencial das substâncias tóxicas para os organismos aquáticos e as biocenoses (NIEWEGLOWSKI *et al.*, 1999).

As metodologias utilizadas para avaliação de efeitos tóxicos em laboratório, envolvem

testes agudos e crônicos e sub-crônicos. Propõem a utilização de organismos-teste pertencentes a mais de um nível trófico (peixes, microcrustáceos, algas e bactérias), como estratégia para garantir que todos os efeitos dos agentes tóxicos presentes na amostra, sejam detectados conforme a sensibilidade dos diferentes organismos às substâncias, ou seja: se uma espécie não reage a uma determinada substância ou a um grupo, outra espécie o fará. Este fato é comparável ao caso das análises químicas, onde é necessária a utilização de diferentes instrumentos para a detecção das diferentes substâncias (NIEWEGLOWSKI *et al.*, 1999).

Através de métodos de testes de toxicidade aguda, é possível, em período de 30 minutos a 72 horas detectar a presença de agentes tóxicos em uma amostra. Assim, estes métodos, preenchem uma grande lacuna no campo dos indicadores para qualificação de águas naturais ou servidas. Por esta razão, os sistemas de testes biológicos devem ser aplicados no controle de emissões de poluentes e monitoramento ambiental, detectando através dos efeitos tóxicos causados aos organismos a presença de substâncias perigosas que constituem risco para os corpos hídricos (NIEWEGLOWSKI *et al.*, 1999).

Um dos organismos mais utilizados e padronizados para a execução de testes de toxicidade aguda em águas e efluentes industriais é o microcrustáceo *Daphnia magna* STRAUS, 1820 (Cladocera, Crustacea) e a bactéria marinha *Vibrio fischeri*.

Os microcrustáceos do gênero *Daphnia magna*, são vulgarmente denominadas pulgas d'água, um organismo planctônico de água doce, com tamanho médio de 5 a 6 mm. Na cadeia alimentar aquática é um consumidor primário entre o grupo dos metazoários. Alimenta-se por filtração de material orgânico em partículas e algas unicelulares. Reproduzem-se assexuadamente por partenogênese, originando apenas fêmeas, fato que assegura a uniformidade biológica requerida para testes desta natureza. Resumidamente, o método de teste com *D. magna*, consiste na exposição por 24 ou 48 horas, de jovens de 24 horas de idade, à diferentes diluições do agente teste. Após este período é verificado o efeito tóxico, que é manifestado por meio da imobilidade dos organismos-teste (KNIE e LOPES 2004, p.110-141) e (NIEWEGLOWSKI *et al.* 1997, p.17 a 31).

A bactéria *Vibrio fischeri* é marinha, luminescente, gram-negativa e aeróbia facultativa. Emitem luz em condições ambientais favoráveis (oxigênio acima de 0,5 mg.L⁻¹). Podem ser adquiridas comercialmente na forma de formulações em pequenos tubos, contendo biomassa

de bactéria para análise, que mantidas em temperatura menor que 20 °C se matem viáveis. Esta cepa, no momento do uso é dispersa com solução específica e diluída com a amostra. Assim, a intensidade de luz emitida pelas bactérias é medida em equipamento especial para tal, sendo a manifestação do efeito tóxico a inibição da emissão de luz (KNIE e LOPES, 2004 p. 180-222 e NIEWEGLOWSKI *et al.*, 1997 p. 44 a 57).

2.7.13 Agrotóxicos

Conforme NIEWEGLOWSKI FILHO (2004, p.16), de acordo com a Lei Federal 7802/89 são considerados agrotóxicos:

- os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las das ações de seres vivos considerados nocivos;
- as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

O APÊNDICE 7 apresenta propriedades e indicadores físico-químicos para os ingredientes ativos pesquisados neste estudo que estão listados nos itens de acordo com os grupos químicos e classes de uso.

2.7.13.1 Compostos Organoclorados

Os agrotóxicos organoclorados foram banidos devido às suas características toxicológicas e de persistência (embora, sejam usados por questões de custo na saúde pública), ainda são detectados resíduos destes produtos nas regiões polares, devido à circulação global da água e do ar. Podem ser mantidos ligados a sedimentos que passam a ser depósitos destes materiais. Ficam fora de circulação por longos períodos de tempo, mas modificações físico-químicas no ambiente podem remobiliza-los, biodisponibilizando-os para a cadeia trófica, tornando-se importante fonte de contaminação local e até global (USEPA 2005, p.5).

A Convenção Internacional de Estocolmo, no ano de 2001, determinou que os participantes proibissem a produção e o uso de alguns produtos organoclorados, chamados de POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes). Nesta ocasião foi definida uma lista de doze compostos organoclorados chamados de “doze sujos”, listados abaixo, de acordo com EPA (2005 p.1-7):

- Aldrin, Clordano, DDT-, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Dodecacloro, Toxafeno;
- Hexaclorobenzeno, Bifenilas Policloradas (PCBs) - de produção intencional e não intencional como resultado de alguns processos industriais;
- Di-benzo-p-dioxinas-policloradas (Dioxinas) e Di-benzo-furanos-policlorados (Furanos) - oriundos de produção não intencional como resultado de alguns processos industriais..

De acordo com NIEWEGLOWSKI (2003, p.27), o primeiro inseticida, ingrediente ativo organoclorado a ser sintetizado foi o DDT em 1874 pelo químico alemão Zeidler sendo suas propriedades inseticidas descobertas em 1939 por Paul Müller.

Ainda, o autor afirma que os compostos organoclorados são caracterizados por:

- “presença de átomos de carbono, cloro, Hidrogênio e algumas vezes Oxigênio, incluindo um número variável de ligações Carbono – Cloro”;
- presença de cadeias cíclicas;
- falta de qualquer local intramolecular ativo;
- apolaridade e lipossolubilidade;
- falta de reatividade química (estáveis no meio ambiente).

São subdivididos em três grupos conforme suas características químicas segundo

NAKANO e CASADEI BATISTA (1988, p.2-30): DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano) e análogos, BHC (1, 2, 3, 4, 5,6 Hexaclorociclohexano) e isômeros, e ainda os Ciclodienos.

2.7.13.1.1 Aldrin

Aldrin faz parte do sub-grupo dos Ciclodienos .É uma substância resistente a bases orgânicas, inorgânicas, a reações com Cloretos metálicos hidratados e ácidos fracos. É estável até 200 °C, e, na faixa de pH 4,0 a 8,0 é (FAO, 2000)

No solo, é moderadamente adsorvido tendendo a não lixiviar. Seus resíduos são volatilizados ou lentamente transformados em Dieldrin. Trata-se de um ingrediente com características, biodegradação lenta, bioacumulação significativa, moderadamente persistente, com meia vida variando entre 20 a 100 dias, tanto na água como no solo. AQuando volatilizado, seus resíduos na fase de vapor na atmosfera, reagem fotoquimicamente e produzem radicais hidroxilas com meia vida estimada de 35 minutos. e (FAO,2000)

2.7.13.1.2 Dieldrin

O Dieldrin faz parte do subgrupo dos Ciclodienos. É estável à presença de luz, misturas, e ácidos fracos, sendo sensível a minerais ácidos concentrados, ácidos catalisadores, agentes ácidos oxidativos e metais ativos (FAO,2000).

Se liberado no solo, se fixa fortemente, demonstrando baixa mobilidade e permanecendo imóvel mesmo em altas temperaturas com prolongada lixiviação. É extremamente persistente (mais de sete anos). Em solos tropicais, é perdido muito rapidamente (desaparece mais do que 90% em um mês). Pequenas quantidades de dieldrin podem volatilizar do solo ou ser carregados para a atmosfera em partículas de poeira. Sua baixa solubilidade na água, e, forte adsorção ao solo faz a lixiviação improvável (FAO, 2000).

Na água não sofre hidrólise ou biodegradação, fica sujeito a fotólise com meia vida de aproximadamente quatro meses ou mais rápido caso haja fotosensibilizadores (mediadores de

degradação). Como produto da degradação existem algumas evidência de que formam fotodieldrin . Sua evaporação da água é importante com meia vida de horas a meses. Como no solo, na água é adsorvido aos sedimentos e bioacumula em organismos aquáticos (FAO,2000).

2.7.13.1.3 Endrin

O Endrin faz parte do subgrupo dos Ciclodienos. É pouco solúvel na água e sua forte adsorção ao solo torna a lixiviação pouco provável, sendo baixa a sua mobilidade no solo. Aparentemente é resistente a biodegradação no solo e na água, no primeiro a meia vida varia de quatro a 14 anos ou mais. A biodegradação pode ser aumentada em solos encharcados ou sob condições anaeróbias. Nos sistemas aquáticos não sofre hidrólise, ficando sujeito a fotodegradação para cetoendrin. Pequenas quantidades podem ser volatilizadas do solo ou serem carregadas por partículas de poeira. É significativamente bioacumulativo em organismos aquáticos (FAO, 2000).

2.7.13.1.4 Endossulfan

Faz parte do subgrupo dos Ciclodienos. O Endossulfan existe nas formas Alfa Endossulfan (Endossulfan I), Beta Endossulfan (Endossulfan II) e seu produto de degradação o Sulfato de Endossulfan. (NAKANO e CASADEI BATISTA,1988, p.2-30)

Existe controvérsia a respeito da meia vida e estabilidade destes compostos. De acordo com EXTOXNET (1996), moderadamente persistente no solo com meia vida de 50 dias. O isômero Alfa Endossulfan tem meia vida de 35 dias e o isômero Beta 150 dias (em pH neutro), sendo degradados no solo por bactérias e fungos. Concordando com esta afirmação FAO (2000), argumenta que estes, são mais persistentes em condições ácidas, estáveis na luz solar instáveis em meios alcalinos.

Por sua vez FAO (2000), apresenta informações de que o isômero Beta é o mais

estável, com meia vida de 800 dias e o isômero Alfa de 60 dias. E ainda que o ingrediente ativo Endossulfan está sujeito à hidrólise em pH 7,0 com meia vida, de 35,4 dias (alfa Endossulfan) e 37,5 dias para o Beta Endossulfan. Em pH 5,5 a meia vida aumenta para 187,3 dias para a forma Beta.

De acordo com EXTOWNET (1996), o ingrediente ativo Endossulfan não é rapidamente solúvel na água, sendo moderadamente adsorvido ou aderido ao solo, sendo que, o transporte desta substância aos cursos d'água ocorre provavelmente aderido a partículas da água de escoamento superficial. É pouco provável que lixivie para os lençóis subterrâneos em solos argilosos. Em contrapartida FAO (2000), afirma que esta é uma substância relativamente imóvel no solo onde é fortemente adsorvido, com a expectativa que os isômeros alfa e beta apresentem volatilização e lixiviação mínimas.

É biodegradável e as reações de hidrólise ocorrem mais rapidamente na presença de Hidróxido Férrico. Em rios e lagos, em temperatura ambiente, os isômeros desaparecem em quatro semanas (em pH neutro). Em condições mais ácidas ou alcalinas pode levar até cinco meses. A meia vida na água estimada é de 5,7 a 7,2 dias para o isômero Alfa e 304 dias para Beta (FAO, 2000).

De acordo com EXTOWNET (1996) é extremamente tóxico para organismos aquáticos.

2.7.13.1.5 Heptachlor

De acordo com EXTOWNET (1996) e (FAO, 2000), o Heptachlor e Heptachlor epoxide fazem parte do subgrupo dos Ciclodienos.

Aderem moderadamente ao solo, onde são altamente persistentes com meia vida a campo de 250 dias, não sendo extremamente móveis. São estáveis à presença de luz, ar, e aquecimento moderado (até 160 °C). A taxa média de degradação varia de 5.25 a 79.5% por ano dependendo do tipo de solo. Quando não incorporado ao solo a volatilização é a maior rota de perda em áreas úmidas. Este composto já foi detectado até 16 anos após o uso, motivo pelo qual é considerado um risco para as águas subterrâneas (EXTOWNET, 1996 e FAO, 2000).

São praticamente insolúveis na água. Neste ambiente sofrem hidrólise a compostos que são processados por microrganismos, para Heptachloro epóxido, preferencialmente em condições anaeróbias. Após a hidrólise, as rotas significativas de desaparecimento no ambiente podem ser: volatilização, adsorção aos sedimentos e fotodegradação. Estes compostos possuem alta tendência de bioacumulação (EXTOWNET, 1996 e FAO, 2000).

2.7.13.1.6 Clordano e Nonachloro

O ingrediente ativo Clordano é composto de uma mistura de pelo menos 50 componentes sendo os maiores constituintes: cis e trans Clordano, Heptachloro, cis e trans Nonachloro, e ainda, alfa, beta e gama Clordano. O trans Nonachloro é a forma de Clordano mais bioacumulativa. As formas cis e trans são os componentes bioacumulativos do pesticida Clordano e Heptachloro (USEPA, 2005).

O Clordano faz parte do subgrupo dos Ciclodienos. É altamente persistente no solo e apresenta meia vida de cerca de quatro anos. Quando aplicado, 10% podem resistir por dez anos ou mais. Pode ocorrer fotodegradação em uma pequena quantidade do Clordano exposto à luz. Normalmente não se degrada quimicamente e não fica sujeito a biodegradação nos solos. As moléculas deste ingrediente ativo se mantêm adsorvida às partículas de argila ou à matéria

orgânica nas camadas superiores do solo e lentamente são volatilizadas para a atmosfera. Solos arenosos favorecem a passagem desta substância para as águas subterrâneas. Decompõe-se em álcalis fracos (FAO, 2000 e EXTTOXNET, 1996).

Na água não é rapidamente degradado, podendo sair deste sistema pela adsorção a sedimentos ou volatilização. O Foto-cis-clordano é mais degradável do que o cis-clordano e apresenta altos valores de bioacumulação podendo ter efeitos significativos na cadeia alimentar. O Clordano possui uma alta percentagem de acumulação nos organismos vivos. A meia vida de volatilização em lagos é estimada ser menor do que 10 dias. A adsorção ao sedimento atenua significativamente a importância da volatilização no processo. Reage fotoquimicamente na fase de vapor com radicais hidroxilas produzidas fotoquimicamente com meia vida estimada de seis horas, o que sugere que esta reação é o processo químico de remoção dominante. A maior rota de remoção dos solos é a evaporação. (FAO, 2000 e EXTTOXNET, 1996).

O Nonacloro é uma das formas de Clordano. Este último composto de pelo menos 50 componentes, dentre estes os maiores constituintes são: Cis e Trans Clordano, Heptacloro, Cis e Trans Nonacloro, e ainda Alfa, Beta e Gama Clordano. O Trans Nonacloro é a forma de Clordano mais bioacumulativa (USEPA, 2005).

2.7.13.1.7 DDT

O DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano) não é móvel, é fortemente ao solo não sendo passível de lixiviação (FAO, 2000). As rotas de perda e degradação são lentas e incluem o escoamento superficial, a volatilização, a fotólise e a biodegradação (aeróbica e anaeróbica). A sequência de quebra das moléculas no ambiente é: DDE (Dicloro Difenil Etileno) seguida do DDD (Dicloro Difenil Etileno), os quais são altamente persistentes e tem propriedades físico-químicas similares (FAO, 2000 e EXTTOXNET, 1996).

Devido a sua baixíssima solubilidade na água, o DDT fica retido em grande proporção por solos e frações de solos com altos teores de matéria orgânica, ficando acumulado nas camadas mais superficiais. Em solos com baixo teor de matéria orgânica pode lixiviar para as

águas subterrâneas, onde também pode ser mais volatilizado, principalmente em locais com alta irradiação solar (até 50% em 5 meses). possui volatilização relevante (EXTOXNET, 1996).

2.7.13.1.8 Dicofol

O Dicofol faz parte do sub-grupo do DDT e análogos, e é um dos produtos intermediários na fabricação do DDT. O Dicofol e o DDT têm estrutura química similar e considera-se que possui menor condição de se acumular no meio ambiente. É moderadamente persistente no solo, com meia vida em torno de 60 dias. É suscetível à degradação química em solos úmidos e à radiação ultravioleta. Em solos siltsos (de sedimentação) sua fotodegradação é de 30 dias. Em condições anaeróbias sua meia vida é de 15,9 dias. É praticamente insolúvel na água. É fortemente adsorvível às partículas do solo, onde é quase imóvel, sendo improvável para as águas subterrâneas. Sua entrada em corpos hídricos se dá possivelmente por meio de processos erosivos. Esta substância tende a ser mais persistente em ambientes ácidos do que em alcalinos. É degradado na água quando exposto à luz ultravioleta e em pH acima de 7,0. Sua meia vida em pH 5,0 é de 47 a 85 dias. Devido ao seu alto coeficiente de adsorção (K_{oc}) estima-se que seja adsorvido às partículas de sedimento em corpos de água. É altamente tóxico para organismos aquáticos de modo geral (EXTOXNET, 1996).

2.7.13.1.9 Metoxicloro

O Metoxicloro faz parte do subgrupo do DDT e análogos. É um composto mais instável que o DDT, possuindo menor efeito residual. É muito persistente no solo com meia vida de aproximadamente 120 dias. É degradado mais rapidamente em solos aeróbios do que em anaeróbios. Tem forte aderência ao solo. É insolúvel na água, portanto, pouco móvel em solos úmidos. Sua mobilidade é dependente de fatores locais (ex.: chuva, matéria orgânica) (EXTOXNET, 1996).

Sua meia vida em água destilada é de 37 a 46 dias, mas em águas de rios pode ser de duas a cinco horas. É evaporado muito lentamente, sendo este fenômeno um dos contribuintes para a ciclagem do produto no ambiente. P atingir os corpos hídricos através de processos de escoamento superficial (EXTOXNET, 1996).

Nos sedimentos, em condições aeróbias, é degradado por hidrólise para Metoxicloro-elefín (MDE) e em águas seus produtos de degradação são: Anisoína, Anisil, e p,p, Dimetoxicloroeteno (DMDE). É altamente tóxico para organismos aquáticos, existindo a predição de que é bioacumulado e não é rapidamente metabolizado. (EXTOXNET, 1996).

2.7.13.1.10 Lindane e BHC

Fazem parte deste subgrupo o BHC (1, 2, 3, 4, 5,6 Hexaclorociclohexano) e seus isômeros. Dentre os isômeros mais importantes está o Alfa, Beta, Gama, Delta e Épsilon. O isômero gama é também chamado de Lindane (NAKANO, 1988).

O Lindane ou Hexachlorociclohexano, (HCH) tem sido historicamente, largamente e inapropriadamente referido como "Hexaclone de benzeno" ou "BHC". Este composto não deve ser confundido com o "Hexaclorociclorobenzeno" ou HCB (EXTOXNET, 1996).

O Lindane possui baixa afinidade para ligação com o solo, especialmente aqueles pobres em matéria orgânica, onde é altamente persistente, com meia vida no campo de aproximadamente 15 meses. Em sua forma original na embalagem é estável por muitos anos

mas se decompõem na presença de Ferro, Alumínio, Zinco e água. Os metais são corroídos se entram em contato com Lindano. Em ambientes alcalinos não é estável. É muito estável em ambientes de água doce e salgada e resiste à foto degradação. Desaparece destes ambientes por mecanismos secundários como a adsorção aos sedimentos, degradação biológica e se adsorvidos por peixes através das guelras, pele e alimentos. Os principais produtos de degradação são: Pentaclorociclohexano, Clorobenzenos (tri e hexa) e Clorofenóis, dos quais não se sabe o comportamento no solo (FAO, 2000 e EXTTOXNET, 1996).

2.7.13.2 Compostos Organofosforados

Os compostos Organofosforados são na maioria dos casos, ésteres do Ácido Fosfóricos e Fosfônico, ou seus derivados: Tionofosfórico, Tiolofosfórico, Ditiofosfórico, Tionofosfônico, dentre outros. O grupo é subdividido em: Fosforados, Clorofosforados, Organofosforados e Organofosforados sistêmicos, os quais possuem persistência no ambiente que varia de curta a média (NIEWEGLOWSKI FILHO, 2003, p.32-35). Devido à alta polaridade de suas moléculas, apresentam degradação rápida, não se acumulando em tecidos animais e gordurosos. Estes inseticidas se ligam à enzima Acetilcolinesterase, inibindo sua atividade na degradação do neurotransmissor Acetilcolina. A inibição desta enzima resulta no acúmulo de Acetilcolina na fenda sináptica dos neurônios, causando hiperexcitabilidade do Sistema Nervoso Central, devido à transmissão contínua e descontrolada de impulsos nervosos (ZAMBOLIM, 2003, p.223).

2.7.13.2.1 Clorpirifós

O ingrediente ativo Clorpirifós faz parte do subgrupo dos Clorofosforados. Segundo KAMRIM (1997, p.151), é moderadamente persistente nos solos, onde apresenta meia-vida entre 60 e 120 dias, mas ainda podendo variar entre duas semanas a mais de um ano em função do tipo de solo, clima e outras condições. Sua meia vida foi estabelecida entre 11 e 141 dias em sete tipos de solos estudados, variando-se a textura de areno-siltoso a argiloso, e pH

entre 5,4 até 7,4. Em solos de pH ácido foi menos persistente. A persistência é afetada pela textura do solo e teor de matéria orgânica. Em condições de aerobiose, a meia vida é 15 dias em silte e 58 dias em argila. Adsorve fortemente às partículas de solo não ficando prontamente solúvel, estando sujeito à degradação por raios ultravioletas, hidrólise química e microrganismos do solo. Em solos úmidos a meia vida para volatilização é de 45 a 163 horas, com a permanência de 62 a 89% do ingrediente ativo após 36 horas. Nestas condições foi considerado imóvel, de improvável lixiviação. O Triclorofenol é o principal metabólito desta molécula, o qual parece ser moderadamente móvel e persistente no solo (KAMRIM, 1997 p.151) e (EXTOXNET, 1996).

Sua concentração e persistência não dependem da formulação. Os concentrados emulsionáveis e pó molháveis fazem aumentar o teor deste ingrediente na água pois são aderidos às partículas em suspensão. O uso do produto na forma de grânulos faz com que este permaneça por mais tempo no ambiente, apesar de não aumentar tão rapidamente a concentração na água. (KAMRIM, 1997 p.151) e (EXTOXNET, 1996).

É instável na água e a taxa de hidrólise aumenta com o aquecimento, diminuindo de 2,5 a 3 vezes a cada 10 graus de queda de temperatura. A volatilização é a primeira rota de dispersão com meia vida variando de 3,5 a 20 dias em lagos. Em águas alcalinas a hidrólise aumenta e em ambientes neutros é estável. Experimentalmente, em água em pH 7,0 a 25° C teve meia vida de 35 a 78 dias (KAMRIM, 1997 p.151 e EXTOXNET, 1996).

É muito tóxico para peixes de água doce, sendo que esta toxicidade pode ser afetada pela temperatura. Este ingrediente ativo é bioacumulável em tecidos de organismos aquáticos e representa risco para organismos bentônicos devido sua persistência nos sedimento e efeitos tóxicos agudos (EXTOXNET, 1996).

2.7.13.2.2 Diclorvós

O Diclorvos ou DDVP faz parte do subgrupo dos clorofosforados. Possui baixa persistência nos solos, onde sofre hidrólise e biodegradação. É pouco volátil neste ambiente. O pH do meio é determinante para sua extinção, sendo que esta ocorre de modo mais rápido em solos e água alcalinos e mais lentamente em meios ácidos. A meia vida do diclorvos em pH 9,0 é de cerca de 4 horas e, em pH 1,0 de 50 horas. Não se adsorve as partículas do solo podendo se constituir num contaminante de águas subterrâneas (KAMRIM, 1997, p. 163).

Na água o diclorvos permanece em solução não se adsorvendo aos sedimentos. É primariamente degradado por hidrólise (meia vida aproximada de 4 dias em rios e lagos). Entre pH 4,0 e pH 9,0 esta meia vida pode variar de 20 a 80 horas, sendo mais lenta em pH mais ácido e mais rápida em pH básico. Em condições acidificadas a biodegradação pode ocorrer. A volatilização em água é lenta e foi estimada em 57 dias em rios, e mais de 400 dias em lagos (KAMRIM, 1997, p. 164).

2.7.13.2.3 Triclorfon

O Triclorfon faz parte do subgrupo dos Clorofosforados. Degrada-se rapidamente em solos aeróbios, apresentando meia vida entre 3 a 27 dias. O principal metabólito é o Diclorvos (DDVP). Possui baixa persistência no solo, onde não é fortemente adsorvido. É altamente solúvel em água e muito móvel em solos de variadas texturas e conteúdos orgânicos, configurando-se então como possível contaminante de águas subterrâneas. Na água em pH 8,5 é rapidamente degradado. Após a aplicação, aproximadamente 99% do produto desaparece. Em ambientes ácidos (pH 5,0) é estável por cerca de duas horas. O principal metabólito na água também é o Diclorvos (DDVP) o qual é possível ser detectado por 525 dias a 20° C (KAMRIM, 1997, p. 233).

2.7.13.2.4 Malation

O Malation é um produto Fosforado, que adsorve moderadamente ao solo, onde é moderadamente móvel e sujeito a uma significativa biodegradação e hidrólise. A hidrólise ocorre acima de pH 7,0 e abaixo de pH 5,0. Em solos com pH 7,0 a hidrólise é mais lenta, tendo neste caso a biodegradação papel importante, variando a meia vida de quatro a seis dias. Na água está sujeito à hidrólise com meia vida de duas semanas em pH 8,0 a 21 semanas em pH 6,0. Os produtos mais significativos na degradação do Malation são: Malation, Beta aminoácido de Malation, di-etil Malation e Malaaxon. Para este ingrediente ativo a volatilização esperada tem pouca significância. É esperado que este produto não seja bioacumulado em organismos aquáticos (FAO, 2000).

2.7.13.2.5 Paration Etil e Paration Metil

O Paration etil, composto do sub-grupo dos fosforados tem como uma das suas características importantes, ser fortemente adsorvido ao solo e ter baixa mobilidade. Neste ambiente é degradado em semanas por meio de processos químicos e biológicos. Em áreas alagadas sua degradação é maior. Está sujeito à foto degradação, sendo o metabólito deste processo o Paraoxon, que é mais tóxico que o próprio Paration. A percentagem de degradação do Paration aumenta com a alcalinização do ambiente. Nas águas o principal processo de remoção é a adsorção a sedimentos e partículas em suspensão. Normalmente desaparece do ambiente em uma semana com meia vida para foto degradação na água variando de um a dez dias. Os produtos da degradação do Paration são: para-Nitrofenol e Ácido Di-Etil-Tiofosfórico (FAO, 2000).

O Paration metil também é um composto do subgrupo dos fosforados. No solo espera-se que seja moderadamente móvel, e sua adsorção aparentemente não está correlacionada com o conteúdo de matéria orgânica no solo, mas ao conteúdo de argila. Considerado pouco estável em condições de armazenamento. Sofre hidrólise rápida em álcalis e lenta em ácidos fracos. A perda primária no solo está ligada a biodegradação (meia vida de dez dias a dois

meses). A degradação aumenta com o aumento da temperatura e exposição à luz, exceção a este fato ocorre em acidentes com derramamento deste produto onde a degradação só ocorre após alguns anos. Na água os processos primários de degradação são a fotólise e biodegradação que ocorrem em 100% no período de duas a quatro semanas. A hidrólise do produto ocorre de 5% a 11% em quatro dias em rios e mais lentamente em ambientes marinhos. A degradação direta do Paration metil por fotólise em águas naturais ocorre em torno de uma meia vida de oito dias no verão e 38 dias no inverno. A volatilização e evaporação aparentemente não são processos significativos para o desaparecimento deste produto (FAO, 2000).

2.7.13.2.6 Dimetoato

O Dimetoato é um composto do subgrupo dos Organofosforados sistêmicos, sendo altamente hidrossolúvel e de baixa adsorção ao solo podendo sofrer lixiviação considerável. Não é persistente apresentando meia vida no solo de 4 a 16 dias, e em época de chuvas a meia vida de 2,5 a 4 dias. Desaparece mais rapidamente em solos úmidos e é consumido pelos microrganismos do solo. Está sujeito à hidrólise significativa, especialmente em águas alcalinas. A meia vida para a hidrólise é de 3,7 e 118 dias em pH 9,0 e pH 7,0 respectivamente. Não existem informações disponíveis sobre seus produtos de degradação, e acredita-se que a evaporação do mesmo de corpos de água seja significativa. Sua bioacumulação nos organismos aquáticos não é significativa (FAO, 2000).

2.7.13.2.7 Dissulfoton

O Dissulfoton é um composto do subgrupo dos Organofosforados sistêmicos. Segundo KAMRIM (1997, p.171), apresenta persistência no solo de moderada a baixa, não se ligando muito fortemente ao mesmo. Alguns de seus metabólitos são móveis e mais persistentes que o

próprio ingrediente ativo em solos areno-siltosos e silto-argilosos. A mobilidade decresce com o aumento do teor de matéria orgânica. Em solos areno-siltosos a meia vida é de sete dias, e 90% do mesmo se perde em 35 dias. Em estudos, um dos metabólitos apresentou meia vida de 8 a 10 semanas e outro, foi extremamente estável por 42 semanas. Na água desaparece em condições alcalinas sendo mais estável em pH ácido. Sua degradação depende da temperatura.

2.7.13.2.8 Monocrotofós

O Monocrotofós é um composto do subgrupo dos Organofosforados sistêmicos, sendo altamente móvel no solo. Sua degradação depende fortemente da acidez do solo e da temperatura, pois se decompõe acima de 38 °C. A meia vida calculada deste ingrediente ativo é de 96 dias em pH 5,0; 66 dias em pH 7,0 e 17 dias em pH 9,0. Não existem informações sobre seus produtos de degradação. Este composto não se volatiliza facilmente da superfície seca do solo ou da água. Na água tende a não bioacumular (FAO, 2000).

2.7.13.2.9 Metamidofos

O Metamidofos é um composto do subgrupo dos Organofosforados sistêmicos. Degrada-se prontamente no solo. É altamente estável em temperatura ambiente, porém 50% é decomposto em 140 horas a 40 °C. É estável entre pH 3,0 a 8,0, mas hidrolisado em ácidos e álcalis mais rapidamente em altas temperaturas. A degradação metabólica em solos arenosos é extremamente baixa, maior em solos areno-siltosos, alcançando a maior taxa em solos siltosos. Não existem informações sobre seus produtos de degradação. De acordo com sua , pode volatilizar len. Na água tende a não bioacumular (EXTOXNET, 1996).

2.7.13.3 Compostos Piretróides

Segundo ZAMBOLIM *et al.* (2003, p.224), este grupo é formado por inseticidas sintéticos derivados de Ésteres do Ácido Cisantêmico ou Pirétrico, cujo uso na agricultura foi iniciado na década de 70. A toxicidade destes compostos é considerada de baixa a moderada. O grupo é composto por moléculas pouco polares, que apresentam degradação mais lenta que os Organofosforados. Não são bioacumulativas e apresentam efeito de choque sobre os organismos. Neste grupo estão enquadrados dentre outros os ingredientes ativos: Cipermetrina, Permetrina e Deltametrina descritos mais adiante.

Segundo ZAMBOLIM *et al.* (2003, p.224) os piretróides atuam bloqueando os canais de sódio nos axônios, prolongando ou impedindo seu fechamento permitindo o excesso de íons Na^{++} no interior da célula nervosa, com isso os potenciais de ação são repetitivos e provocam a morte dos insetos e outros seres vivos devido a hiperexcitabilidade.

De acordo KAMRIM (1997, p.18), os piretróides de modo geral apresentam uma forte tendência à adsorção ao solo. São moderadamente persistentes, pouco sujeitos a lixiviação para as águas subterrâneas. Relativamente insolúveis na água, prontamente adsorvíveis a sedimentos, e dessa forma então, pouco provável que atinjam as águas subterrâneas. Em condições de lagos naturais e em laboratório, a concentração destes compostos decresce rapidamente devido à sorção ao sedimento, partículas em suspensão e plantas.

2.7.13.3.1 Cipermetrina

A Cipermetrina possui persistência moderada no solo, sendo degradada mais rapidamente em solos areno-argilosos e areno siltosos (meia vida de 2,5 semanas), do que em solos argilosos. Degradam-se mais rapidamente ainda em solos com baixo teor de material orgânico (em laboratório). Em condições aeróbias é mais persistente com a meia vida no solo de quatro dias a oito semanas, estando sujeito a maior degradação em condições anaeróbias. Sofre fotodegradação rápida (meia vida de 8 a 16 dias). É insolúvel na água e como apresenta forte tendência a adsorver às partículas de solo, apresenta baixa probabilidade de contaminação do lençol freático ou de águas subterrâneas por lixiviação. Na água em soluções neutras ou ácidas a Cipermetrina é hidrolisada lentamente, sendo aumentada em pH 9, 0. Em situações de temperatura e pH ambiente é estável à hidrólise (meia vida maior do que 100 dias)

(KAMRIM, 1997 p.25 e EXTTOXNET, 1996). É um composto altamente tóxico para organismos aquáticos, com possibilidade moderada de bioacumulação (EXTTOXNET, 1996).

2.7.13.3.2 Permetrina

A Permetrina possui persistência que varia de baixa a moderada no solo, com meia vida relatada de 30 a 38 dias. Desaparece rapidamente ou é degradada em muitos solos com exceção dos tipos orgânicos. A adição de nutrientes ao solo pode aumentar a degradação da Permetrina, tendo sido observado que a disponibilidade de Sódio e Fósforo diminuem quando este ingrediente ativo é adicionado. É fortemente sorvida ao solo, especialmente pela matéria orgânica. Não é muito móvel em um número variado de tipos de solos. Como não é solúvel em água e apresenta forte tendência a adsorver as partículas de solo, é pouco provável que atinja o lençol de águas subterrâneas por lixiviação. Estudos em estuário demonstraram que a meia vida desta molécula foi de 2,5 dias. Quando exposta à luz do sol a meia vida foi de 4,6 dias. Degrada-se mais rapidamente na água, embora possa persistir nos sedimentos (KAMRIM, 1997 p.39-40 e EXTTOXNET, 1996).

É um produto tóxico para organismos aquáticos e, tal como a Cipermetrina, possui potencial moderado de ser bioacumulado em organismos aquáticos (EXTTOXNET, 1996).

2.7.13.3.3 Deltametrina

A Deltametrina é degradada no solo em um período de uma a duas semanas. Em lagos, é rapidamente adsorvida pelo sedimento, absorvida por plantas ou evaporada. Como os outros piretróides é altamente tóxica para peixes em laboratório, mas, em condições naturais peixes não foram afetados, embora os crustáceos o tenham sido. Apresenta impacto sobre organismos aquáticos herbívoros (EXTTOXNET, 1996).

2.7.14 Herbicidas

ZAMBOLIM *et al.* (2003, p.224) descreve que os herbicidas são produtos químicos sintéticos, normalmente orgânicos, utilizados para provocar a morte ou inibir o desenvolvimento de plantas daninhas. Esta classe representa cerca de 45% do total mundial de vendas de agrotóxicos. Podem ser classificados como:

a) Quanto a época de aplicação.

- Herbicidas de aplicação com pré-plantio - são aplicados antes do plantio da planta cultivada;
- herbicidas de aplicação com pré-plantio incorporado (PPI) - são aplicados antes do plantio da planta cultivada e são incorporados ao solo por meio do uso de implementos apropriados;
- herbicidas de aplicação com pré-emergência – são aplicados após o plantio das culturas, antes da emergência das plantas daninhas – estes podem tolerar a falta de umidade do solo devido a características de maior persistência;
- herbicidas de aplicação com pós-emergência - são aplicados após a emergência das culturas, e das plantas daninhas.

b) Quanto à seletividade.

A seletividade é dependente da dose aplicada e podem ser subdivididos em:

- Seletivos - são aqueles herbicidas que quando usados controlam as plantas daninhas sem afetar a planta cultivada;
- não seletivos – são aqueles que usados em determinadas doses, controlam todas as plantas existentes na área;

c) Quanto ao grupo químico.

- com base na estrutura química das moléculas são divididos em vários grupos, conforme descrito neste trabalho.

d) Quanto ao mecanismo de ação.

O herbicida para penetrar na planta e agir causando a morte desta. Para tal necessita ser translocado até o local de ação. A maioria necessita entrar nas células até o cloroplasto, onde ocorrem as reações que irão inibir o crescimento das plantas. O mecanismo de ação é definido como a primeira reação bioquímica ou biológica que é afetada no interior da célula. Classificação:

- mimetizadores da auxina ou reguladores do crescimento;
- inibidores da fotossíntese;
- inibidores do fotossistema II;
- inibidores do fotossistema I;
- inibidores da divisão celular;
- inibidores do crescimento;
- destruidores das membranas celulares ou inibidores da Porfirinogênio-oxidase (Protox);
- inibidores da biossíntese de caroteno;
- inibidores da biossíntese de aminoácidos aromáticos;
- inibidores da biossíntese de aminoácidos de cadeia ramificada;
- inibidores da glutamina sintetase;
- inibidores da biossíntese de lipídeos ou ACCase;

2.7.14.1 Grupo das Triazinas

Os herbicidas deste grupo são classificados quanto ao seu modo de ação como sendo “inibidores do fotossistema II (P680)”. Dentre estes estão incluídos: Ametrina, Atrazina, Cianazina, Prometrina, Simazina, Metribuzim, Hexazinona, Diuron, Propanil, Tebutiuron, Bentazona, e Ioxinil (EMBRAPA, 2004). No grupo químico das Triazinas estão enquadrados os

ingredientes ativos: Atrazina, Simazina, Ametrina, Cianazina, Prometrina, Metribuzim, Hexazinona. No grupo das amidas: o Propanil, Diuron, e Tebutiuron. No grupo das Benzotiadiazinonas, o Bentazon e Ioxinil. (ZAMBOLIM, 2003, p.351) e (EMBRAPA, 2004). A maioria das triazinas são muito estáveis no solo e são lentamente dissipadas através da degradação por microrganismos (FAO, 2000). Nas plantas, as triazinas atuam inibindo a fotossíntese, bloqueando o transporte de elétrons na fase luminosa (ZAMBOLIM, 2003, p.351).

A persistência das triazinas no solo varia de poucas semanas até mais de dois anos, onde geralmente são adsorvidos, tendo baixa a moderada lixiviação em função do tipo de solo, clima e formulação (ZAMBOLIM, 2003, p.351). Quanto maior o teor de argila e matéria orgânica no solo, mais adsorvido é o composto. Este processo é reversível dependendo da umidade, temperatura e pH. É muito sensível à fotodecomposição e apresenta baixa volatilidade (REISDORFER LANG *et al.*, 2003).

2.7.14.1.1 Atrazina

A Atrazina é altamente persistente no solo. Os processos de hidrólise seguida de biodegradação são os principais mecanismos de degradação. Pode persistir por mais de um ano sobre condições de estiagem e frio. Tende a apresentar mobilidade de média a alta em solos com baixo teor de argila ou matéria orgânica, pois tende a ser mais adsorvível a estes materiais (FAO, 2000) e (EXTOXNET, 1996). Devido aos fatores anteriormente citados, possui meia vida relatada de 60 a mais do que 120 dias, é considerado como composto com alto potencial de contaminação da água subterrânea, mesmo apresentando baixa solubilidade na água. (EXTOXNET, 1996). Em função das condições ambientais, a intensidade de degradação depende fortemente da acidez do ambiente e da presença de substâncias catalisadoras. Pode ser hidrolisada muito rapidamente em ambientes alcalinos ou acidificados, sendo muito resistente à hidrólise em ambientes neutros. A hidrólise em ambientes alcalinos é duas vezes mais rápida do que em ambientes ácidos. A adição de material húmico aumenta drasticamente a intensidade da hidrólise destes compostos pois os grupos funcionais ácidos destes materiais (particularmente íons Hidrogênio) são agentes catalíticos (Ex. pH 4,0 – 244 dias, com ácido húmico 1,73 dias (FAO, 2000).

O produto mais importante da degradação da Atrazina é o 2-Cloro-4-Amino-6-

Isopropilamina-s-Triazina. O valor de K_{ow} demonstra que esta pode ser moderadamente acumulada em organismos vivos. Não foi observada bioconcentração após a exposição de peixes a várias concentrações de exposição e não há indicações de espécies de peixes que bioconcentram a Atrazina da água (FAO, 2000).

2.7.14.1.2 Bentazona

De acordo com REISDORFER LANG *et al.* (2003) e EXTOWNET (1996) o ingrediente ativo Bentazona tem baixa persistência no solo onde é adsorvido pelos colóides de argila e da matéria orgânica. Neste ambiente apresenta meia vida menor do que duas semanas, e sofre fotodegradação e degradação rápida por bactérias e fungos. Embora tenha baixa afinidade com o solo (K_D 0,176 a 3,056), ser solúvel em água, ser rapidamente degradado, geralmente não ultrapassando profundidade superiores a 20 cm, apresenta potencial de lixiviação e contaminação de lençóis subterrâneos. Este ingrediente ativo tem potencial para contaminar águas superficiais devido a sua mobilidade, quando aplicado em campos de arroz, onde é utilizado diretamente na água ou anteriormente ao enchimento dos campos. As formulações comerciais, prontamente solúveis em água, apresentam o ingrediente ativo aparentemente estável à hidrólise e a reações químicas. Mesmo assim, neste ambiente, sua meia-vida é menor que 24 horas porque é rapidamente degradado pela luz solar. É pouco tóxico para organismos aquáticos e possui baixo potencial de bioacumulação (EXTOWNET, 1996).

2.7.14.2 Grupo das Cloroacetamidas

De acordo com ZAMBOLIM, (2003, p.355-356), os herbicidas deste grupo são classificados quanto ao seu modo de ação como sendo “inibidores do crescimento”, no mesmo sentido, são denominados “inibidores da divisão celular (parte aérea)” por EMBRAPA (2004).

O Alacloro e Metolacloro fazem parte do grupo das cloroacetamidas, cuja mobilidade e efeito residual no solo são dependentes do teor de matéria orgânica e condições de umidade

(ZAMBOLIM, 2003, p.355-356).

2.7.14.2.1 Alacloro

De acordo com KAMRIM (1997, p.452) e EXTOWNET (1996), o Alacloro é um herbicida de baixa persistência no solo, com meia vida de cerca de 8 dias, onde sofre biodegradação por microrganismos. Possui mobilidade moderada em solos siltosos ou arenosos, podendo migrar para as águas subterrâneas. Desaparece rapidamente em águas naturais também através da biodegradação. Em águas pouco oxigenadas esta biodegradação é menor.

2.7.14.2.2 Metolacloro

O Metolacloro é moderadamente persistente no solo com meia vida de 15 a 70 dias em solos diferentes. Solos mais úmidos apresentam desaparecimento do produto mais rapidamente. É muito pouco volatilizado do solo, sendo a fotodegradação um dos importantes mecanismos de perda. A atividade microbiana e a temperatura são fatores importantes no desaparecimento do ingrediente ativo. Moderadamente sorvido por muitos tipos de solo, sendo esta sorção maior em situações com maior teor de matéria orgânica e argila (KAMRIM, 1997 p. 487-488) e EXTOWNET (1996). De acordo com CALIFORNIA (2006) é relativamente móvel e por isso tem potencial para contaminar lençóis subterrâneos. A meia vida para hidrólise citada foi de 200 dias. Os produtos de degradação, Ácido Etano-Sulfônico e Ácido Oxanílico de Metolacloro, são persistentes e mais freqüentemente encontrados em águas subterrâneas que o material parental nos Estados Unidos.

É altamente persistente na água em diferentes graus de acidez, sendo que, sua meia vida é mais pode chegar a mais do que 200 dias em águas muito ácidas e 97 dias em água muito básicas. Em condições normais de insolação é também relativamente estável (cerca de 6,6 % de degradação em 30 dias) (KAMRIM, 1997 p. 487-488) e EXTOWNET (1996).

2.7.14.3 Grupo dos Tiocarbamatos

O grupo dos tiocarbamatos (carbamoatoos) os quais possuem curta persistência no solo devido à volatilização e decomposição por microrganismos (ZAMBOLIM, 2003, p.355-356). São herbicidas classificados como “inibidores da divisão celular (parte aérea)”, de acordo com EMBRAPA (2004).

2.7.14.3.1 Molinato

O Molinato faz parte do acordo com EXTOTOXNET (1996), este ingrediente ativo apresenta baixa persistência em solos, meia vida de 5 a 21 dias no campo. Liga-se fracamente ao solo, e é solúvel em água, podendo assim, ser mobilizado, configurando-se como risco para águas subterrâneas. Os microrganismos são os principais responsáveis por sua degradação. Se não incorporado ao solo, pode também ser rapidamente volatilizado e degradado pela luz solar. Na água pode ser degradado por meio de hidrólise, e sua toxicidade para organismos aquáticos varia de levemente a altamente tóxico. Para invertebrados aquáticos é altamente tóxico.

2.7.14.4 Grupo das Dinitroanilinas

Os herbicidas deste grupo são classificados quanto ao seu modo de ação como sendo “inibidores da divisão celular ou da tubulina (raiz)”. Estes, em geral são aplicados no solo e apresentam baixa solubilidade e alta volatilidade, motivo pelo qual é normalmente incorporado ao solo posicionando-se geralmente na camada mais superficial. Estão incluídos neste grupo os ingredientes ativos Pendimetalina, Trifluralina, Tiazopir e Oryzalina (ZAMBOLIM, 2003, p.354 e EMBRAPA, 2004).

2.7.14.4.1 Pendimentalina

O ingrediente ativo Pendimentalina é moderadamente persistente com meia vida no campo de aproximadamente 40 dias. Não é rapidamente degradado, exceto em condições anaeróbias. Apresenta baixa perda por fotodecomposição e volatilização. É fortemente adsorvido por muitos tipos de solos, sendo a maior adsorção associada ao conteúdo de matéria orgânica. É praticamente insolúvel na água, de difícil lixiviação, apresentando baixo risco de contaminação de águas subterrâneas. Na água é estável à hidrólise, mas pode ser degradado por fotólise. Pode ser removido da coluna de água por aderência aos sedimentos suspensos e matéria orgânica. É rapidamente degradado em condições anaeróbias, quando precipitado junto com o sedimento. É altamente tóxico para peixes e invertebrados aquáticos, possuindo potencial para ser bioacumulado (KAMRIM, 1997, p.505) e EXTOWNET (1996).

2.7.14.4.2 Trifluralina

O ingrediente ativo Trifluralina apresenta persistência de moderada a alta no solo, onde está sujeita à degradação microbiana e decomposição pela radiação ultravioleta ou volatilização. A meia vida no solo relatada para este composto varia de 45 a 60 dias ou até, 6 a 8 meses. Após 6 meses ou um ano, 80 a 90% de sua atividade desaparece. Adsorve fortemente nos solos com alto teor de matéria orgânica ou argila, onde é inativada. Dessa forma, para estes tipos de solo são necessárias aplicações de doses maiores para o controle de plantas invasoras. A Trifluralina é praticamente insolúvel na água. Neste ambiente sua detecção provável é em adsorção ao sedimento e particulados da coluna de água. É altamente tóxica para peixes e outros organismos aquáticos. Variáveis como pH, temperatura, estágio de vida dos organismos ou tamanho, podem alterar os efeitos de toxicidade. É um composto que apresenta tendência a bioacumulação (EXTOWNET, 1996).

2.7.14.5 Grupo dos Clorofenoxiacéticos

Os herbicidas deste grupo são classificados quanto ao seu modo de ação como sendo “reguladores de crescimento ou inibidores da auxina”. Dentre estes está citado o subgrupo dos Fenoxiacéticos com o ingrediente ativo 2,4-D, Dicamba, Fluroxypyr, Picloran, Triclopyr e Quinclorac (EMBRAPA, 2004) e Pentaclorofenol (ZAMBOLIM, *et al* 2003, p.346). A volatilidade destes compostos, é em função da formulação, sendo os ésteres mais voláteis (REISDORFER LANG *et al.*, 2003 e ZAMBOLIM, *et al.*, 2003, p.346).

Geralmente são móveis no solo devido à solubilidade dos sais com amoníaco alcalino, mas a persistência não é alta (com exceção ao Picloran). Em geral são ácidos fracos com pK_a variando de 2 a 4. A solubilidade depende da formulação, sendo alta para sais amina, moderada para ácidos e baixa para os ésteres. (ZAMBOLIM, 2003, p.346) e (REISDORFER LANG *et al*, 2003).

2.7.14.5.1- Ácido dicloro-fenoxiacético - 2,4 D

O 2,4-D tem baixa persistência no solo, onde a meia vida determinada foi menor do que 7 dias. Os microrganismos do solo são os responsáveis primários pelo seu desaparecimento. Mesmo assim este composto foi detectado em águas subterrâneas nos Estados Unidos e Canadá. (KAMRIM, 1997, EPA, 2003 e EXTOWNET, 1996).

Na água são hidrolisados formando ácidos, similares ao Ácido Húmico via Clorofenóis e Polifenóis (REISDORFER LANG *et al.*, 2003). Neste ambiente os microrganismos prontamente degradam o 2,4 - D. O acréscimo de nutrientes, carga de sedimentos e Carbono Orgânico Dissolvido (COD) aumenta a degradação. Em condições de boa oxigenação no corpo de água a meia vida deste composto varia de 7 dias a várias semanas (EXTOWNET, 2006 e EPA, 2003). De acordo com REISDORFER LANG *et al.* (2003), já foi relatada a presença de 2,4-D em condições anaeróbias, em organismos aquáticos e sedimentos.

De acordo com EPA (2003) o 2,4-D quando lançado no meio ambiente é prontamente degradado por microrganismos no solo e na água. A percolação para águas subterrâneas pode

ocorrer em solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica ou solos muito básicos. A perda por escoamento superficial é em geral pequena no 2,4-D amina. Não existe evidência da bioconcentração deste sal através da cadeia alimentar no monitoramento de solos e alimentos, fauna selvagem, seres humanos e em ciclos ambientais (cadeia alimentar).

Segundo EXTOKNET (1996), algumas formulações de 2,4-D são altamente tóxicas e outras menos (Concentração Letal -CL₅₀ - variando entre 1,0 e 100 mg.L⁻¹ para trutas).

2.7.14.6 Grupo dos derivados da glicina

Os herbicidas deste grupo são classificados quanto ao seu modo de ação como sendo “inibidores da biossíntese de aminoácidos aromáticos”. Dentre eles está enquadrado o grupo dos derivados da Glicina, com os ingredientes ativos Glifosato e Sulfosato (EMBRAPA, 2004).

2.7.14.6.1 Glifosato

O Glifosato é primariamente um ácido, mas é comumente utilizado na forma de sal Isopropilamina. Pode também estar disponível nas formas Ácidas ou Trimetilsulfônicas. É moderadamente persistente no solo, com meia vida estimada de 47 dias. A meia vida em campo relatada varia de 1 a 174 dias. Fortemente adsorvível à maioria dos solos, mesmo àqueles com baixo teor de matéria orgânica e argila, dessa forma não lixivia e tem baixo potencial de perda por escoamento superficial (exceto quando adsorvido a material coloidal) onde se espera menos do que 2% de perda. Sua degradação é feita primariamente por microrganismos do solo, sendo que são desprezíveis as perdas por fotodegradação e volatilização (KAMRIM, 1997, p. 484 e EXTOKNET, 1996).

Na água é fortemente adsorvido ao material orgânico e mineral suspenso, sendo primariamente degradado por microrganismos. Sua meia vida em lagos varia de 10 a 12 semanas (KAMRIM, 1997, p. 484 e EXTOKNET, 2003).

De acordo com EXTOTOXNET (1996), o Glifosato ácido técnico é praticamente não tóxico para peixes e levemente tóxico aos invertebrados aquáticos. Algumas formulações podem ser mais tóxicas para peixes e outros organismos aquáticos, devido a diferenças na toxicidade dos sais, ácido parental ou aos surfactantes da formulação. O potencial de bioacumulação em tecidos dos organismos aquáticos é muito baixo.

2.8 CENÁRIO DA BACIA DO RIO TOLEDO

Os levantamentos de campo para execução deste projeto foram realizados na região Oeste do Estado do Paraná, na Bacia Hidrográfica do Rio Paraná III, sub-bacia do Rio Toledo, que deságua no rio São Francisco Verdadeiro e lago de Itaipu.

2.8.1 – Algumas características regionais

A Bacia do Rio Toledo é uma sub-bacia do rio São Francisco Verdadeiro, e faz parte da Bacia Hidrográfica do Paraná III. Apesar de representar apenas 4,2 % do território paranaense, é considerada estratégica para fins de conservação, pois sua área de drenagem contribui para o reservatório da empresa Itaipu Binacional, que tem utilizado esta bacia hidrográfica como laboratório para o desenvolvimento do programa ambiental “Cultivando a Água Boa”, que visa a despoluição de nascentes e córregos de rios que drenam para o lago de Itaipu. Em reportagem de jornal, a bacia hidrográfica do Rio São Francisco Verdadeiro, foi citada como sendo a mais poluída do lago e tem a qualidade da água comprometida com até 60 mil Toneladas/ano de sedimento. O programa citado tem incentivado os agricultores ao plantio direto, conservação de matas ciliares, ajustes de infra-estrutura como currais e pocilgas. Integra o programa mundial de hidrologia da Organização das Nações Unidas para a Educação e Cultura – UNESCO – Programa HELP (Hidrologia para o Meio Ambiente) (GAZETA DO POVO,

2005).

Apesar da necessidade de manter sob controle as cargas poluentes para garantir a operacionalidade da Usina de Itaipu, no âmbito da região da Bacia Hidrográfica do Paraná III, o desenvolvimento regional tem ocorrido a partir da intensificação da suinocultura, que segundo WINTER, *et al.* (2005, p.6) e SOUZA *et al.* (2004), possuem alto potencial poluidor. Estima-se que mais de 12.000 suinocultores paranaenses estejam instalados na região da Bacia Hidrográfica do Paraná III, com cerca de 1,4 milhão de cabeças, e o abate atinge o volume de 6 mil animais por dia (PNMA II, 2002).

Para situar e contextualizar as informações na região onde este estudo foi inserido, e principalmente no que concerne ao volume de agrotóxicos comercializados no Núcleo Regional de Toledo da SEAB-PR, a ser discutido nesse trabalho, é relevante saber que o Estado do Paraná, tem sua estrutura administrativa regionalizada, sendo subdividido em Núcleos Regionais (Secretaria da Agricultura e Abastecimento, SEAB - PR) ou Escritórios Regionais, no âmbito da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e suas autarquias (Instituto Ambiental do Paraná – IAP e Superintendência dos Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental – Suderhsa). No Núcleo Regional de Toledo (SEAB-PR), está inteiramente incluído na Bacia do Paraná III, assim também o Rio São Francisco Verdadeiro e seu afluente Rio Toledo. A área total deste Núcleo Regional é de 684.429 ha, abertas para atividades agropecuárias (pastagens, lavouras e atividades afins) e compreende 20 municípios (SEAB, 2006), sendo que 6 fazem divisa na porção oeste com o lago do Itaipu (SEMA, 2006).

2.8.2 Características do município de Toledo e bacia hidrográfica do Rio Toledo

De acordo com WINTER, *et al.* (2005, p.3), o Rio Toledo corre no sentido leste-oeste, e possui uma extensão de 26,5 km, sendo considerado o mais importante do município. Corta o perímetro urbano da cidade de Toledo – PR. É manancial de abastecimento para a produção de água tratada pela SANEPAR (Cia. de Saneamento do Paraná). Tem sua nascente no Distrito de São Luiz, passando pelas localidades de Bom Princípio, Gramado, Sol Nascente, Vista Alegre e sede. De acordo com TOMM (2001) é utilizado para o abastecimento de cerca de 40% da população.

As altitudes variam entre 450 a 640 metros. Está situada entre os paralelos 24°43' S e 24°47'S e os meridianos 53°33' W e 53°45'W. O clima é subtropical úmido mesotérmico, com verões quentes e chuvosos e temperatura média superior a 22 °C, invernos com geadas pouco frequentes e temperatura média inferior a 18 °C. Não possui estação seca definida (TOMM, 2001). O relevo é constituído por colinas de topos arredondados, vertentes curtas e declives (TOMM, 2001). A declividade da bacia de acordo com PNMA II (2002), apresenta as seguintes nuances: 59,2 % da área está na classe de 3-8% de inclinação, 19,4% entre 8-13%, 17,34 entre 0-3% e 4,32% acima de 20%. O solo da região é classificados com latossolo roxo distrófico (LRd6).

O município de Toledo, onde se localiza totalmente a Bacia Hidrográfica do Rio Toledo (SEMA, 2006), possui disponível para o uso agropecuário, 75.000 ha (SEAB, 2006). Tem a economia baseada na agricultura e pecuária, onde as principais culturas são: trigo, milho feijão, arroz, mandioca, e ainda, mamona, soja, amendoim, algodão, cana de açúcar e fumo (TOMM, 2001 e SANEPAR, 2001). Na pecuária destacam-se os suínos, bovinos, aves e peixes (TOMM, 2001).

Das 195 propriedades agrícolas, 23 % desenvolvem atividades ligadas à suinocultura, sendo 46 distribuídas ao longo do curso de água. Nestas são produzidas milhares de toneladas de esterco líquido por dia, que varia de acordo com o sistema de produção – (terminação, ciclo completo ou unidade de produção de leitões e intensidade da atividade) (WINTER, *et al.*, 2005, p.3 e 4).

Nesta bacia 84% das propriedades possuem um córrego, sendo que em 63% ocorrem nascentes. Nestas mesmas, 47 % possuem algum remanescente florestal, sendo desenvolvidas

atividades agrícolas ou de pecuária dentro de áreas de preservação permanente. A presença de matas ciliares está em torno de 4%. Todas as propriedades têm sistema de conservação de solos (TOMM, 2001).

Com relação aos cuidados no uso de agrotóxicos, TOMM (2001), cita que com relação às embalagens vazias, 56% dos agricultores fazem depósito para entrega posterior, 21% queima, 6% enterra, 5% empilha, e 9% recicla. Para o abastecimento de pulverizadores 43% utilizam água de poço, 22% abastecedor comunitário e 29% tem várias fontes dentre elas as nascentes.

Na cidade de Toledo os resíduos sólidos são depositados em aterro sanitário controlado, que recebe cerca de 500 Toneladas/dia, estando situado fora da cidade não tendo influência sobre o Rio Toledo. Com relação ao esgoto sanitário, 60% da área urbana possui coleta, sendo o tratamento efetuado em sete pólos da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. A drenagem urbana atinge de 30 a 40% da população, e é despejada no Rio Toledo (TOMM, 2001).

De acordo com o censo do IBGE ano de 2000, o município de Toledo possui população de 100715 habitantes e, não houve no município ampliação ou melhoria da rede de esgoto sanitário e ações de despoluição dos recursos hídricos, mas havia fiscalização e controle da contaminação oriunda da criação de animais e aterro sanitário. Foi indicada na pesquisa a contaminação do solo pela atividade pecuária e pelo uso de fertilizantes e agrotóxicos, mas a atividade agrícola não apresentava prejuízos devido à contaminação ambiental (IBGE, 2002).

O aporte conjunto destes, e outros poluentes aos rios da região com frequência têm comprometido o abastecimento público de água em regiões mais críticas. Como exemplos, no Município de Toledo, em setembro de 1999, o Instituto Ambiental do Paraná e a SANEPAR comunicaram à população, através da imprensa, a suspensão do fornecimento de água do Rio Toledo devido à má qualidade das águas do manancial abastecedor. Em Outubro de 2000 foram realizadas 5 interrupções na captação num prazo de duas semanas, devido à grande quantidade de dejetos de suínos que chegavam à captação. Presença destes dejetos foi observada em inúmeras vezes antes e depois do mês de outubro, mas não ocasionaram interrupção no abastecimento. Em Janeiro de 2000 a ocorrência de agrotóxicos na água do manancial provocou a suspensão do fornecimento de água num período de 24 horas. No local

de um possível acidente ou descarte, o forte odor químico comprovou a contaminação. Menos de dois dias após este fato, nova contaminação foi registrada, provocada por pulverização aérea de agroquímicos em uma região próxima ao manancial de abastecimento, desrespeitando a faixa de 500 metros a partir das suas margens. A verificação foi feita enquanto a fiscalização ainda realizava o levantamento da situação anterior. Evidencia-se, portanto, o conflito pelo uso da água, desrespeitando os princípios legais de consideração do abastecimento público como uso prioritário, e de que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio das populações aquáticas não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas (SANEPAR, 2001 e PNMA II, 2003).

2.8.3 Presença de resíduos de agrotóxicos no ambiente - Paraná região de Toledo - PR.

O Estado do Paraná publicou em PARANÁ (1989) o documento “Agrotóxicos a realidade do Paraná” com objetivo de levantar as seguintes questões:

“A legislação, as indústrias, os ingredientes ativos e produtos comercializados, os comerciantes, a capacidade laboratorial de análise de resíduos (em alimentos, água, solo e biota), as constatações de resíduos já existentes, as intoxicações e mortes de pessoas, a disponibilidade de informações para o tratamento de intoxicações, a disponibilidade de equipamento seguros de proteção, a segurança no transporte de cargas, os produtos alterados e as apreensões realizadas, o destino das embalagens vazias, tecnologias que garantam o uso de produtos com segurança e a existência de alternativas ao uso de agrotóxicos. A pretensão deste documento foi apresentar uma primeira etapa de um programa multiprofissional, e interinstitucional e permanente para superar as ações setorializadas, paliativas e limitadas pelos mandatos dos governos”.

A presença de resíduos dos agrotóxicos do grupo dos organoclorados (BHC, Lindane, DDE, Aldrin, DDT, TDE, Heptacloro, Clordano, Endossulfan, Dieldrin, Campheclor e Endrin), Organofosforados (Paration metílico, Paration e Etion) e do herbicida Trifluralina foi objeto de estudo em SUREHMA (1984). Neste trabalho foi constatada a contaminação com pelo menos um resíduo de organoclorado em 70% das amostras de água tratada para abastecimento público dentre as 845 analisadas, e 90% de contaminação nas amostras de água “in natura” (689 amostras analisadas).

Em 1984 foi executado o projeto da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP descrito em SUREHMA (1984 a, b) com a finalidade de determinar o teor de resíduos de

inseticidas organoclorados na cadeia trófica. Foram então analisadas a água de abastecimento “in natura” e tratada, lodos da bacia de captação e no fundo dos tanques de sedimentação das estações de tratamento de água (ETA), nos peixes e nas aves em 16 municípios do Paraná. Como resultado observou-se que das 267 amostras de água in natura o BHC esteve presente em 259 amostras, seguidos do Lindane (103), DDT (41), Aldrin (15), TDE (15), DDE (12), Heptacloro (5), Clordano (2), Endrin (2), Dieldrin (1), sendo que os municípios de Cambará, Bandeirantes e Medianeira foram os que apresentaram maior número de contaminantes. Na água tratada, das 263 amostras coletadas, o BHC esteve presente em 223 amostras e o Lindane em 75 amostras. Os municípios com maior ocorrência de resíduos foi Rolândia e Araucária (PR). Na avaliação do lodo, o DDT estava 49310 vezes mais concentrado que na água no município de Araucária e o TDE concentrou-se 109395 vezes no município de São Miguel do Iguaçu. A análise de tecido muscular de peixes e aves foi observado resíduo de agrotóxicos em quase todas as amostras. Como conclusão do referido projeto, ficou evidenciada a bioacumulação de resíduos de organoclorados ao longo da cadeia trófica, evidenciando que os sedimentos dos corpos hídricos funcionavam como reservatórios de contaminantes que podem ser liberados conforme as condições físicas e químicas do ambiente, permitindo a recorrência do aparecimento destes na coluna de água.

Ainda em SUREHMA, (1984) foi efetuado um inquérito agropecuário em 307 propriedades rurais onde foram verificados os itens: conservação de solos na bacia hidrográfica, culturas predominantes, agrotóxicos utilizados nas diferentes culturas e na pecuária, além de porcentagem de propriedades com assistência técnica. Junto aos agricultores foi verificado conhecimento dos seguintes termos técnicos: período de carência, tipo de abastecimento e lavagem de equipamentos, forma de estocagem de produtos e destino final das embalagens. Como conclusão desta avaliação específica verificou-se que a assistência técnica aos produtores era presente, mas pouco eficiente e que nas propriedades havia problemas de erosão, falta de cuidado com manuseio de agrotóxicos, inexistiam locais apropriados para o abastecimento e lavagem de equipamentos inclusive com lavagem de equipamentos ao lado de poços de água que abasteciam as residências. Havia também 70% de desconhecimento do significado do termo: período de carência (intervalo de segurança).

Dados publicados sobre a avaliação quantitativa apresentando as quantidades de agrotóxicos comercializados por classe (inseticidas, herbicidas e fungicidas) considerando os ingredientes ativos e a bacia hidrográfica onde o produto foi comercializado foi publicado por

SUREHMA (1989), FOWLER ., (1989) e PARANÁ, 1992. Após este período não houve novos levantamentos quantitativos.

Ainda de acordo com SUREHMA (1989) e FOWLER *et al.* (1989), com base nos relatórios trimestrais do comércio de agrotóxicos do ano de 1984 cedidos pelo Departamento de Fiscalização da Secretaria da Agricultura e Abastecimento foi possível reconhecer as bacias hidrográficas com maior uso destes produtos. Ficou evidenciado que em todo o Paraná havia maior comércio de herbicidas seguido dos inseticidas e fungicidas. Os três ingredientes ativos mais vendidos para cada classe foram: Trifluralina, Bentazon e Glifosato (herbicidas); Monocrotofós, Paration Metílico e Endossulfan (inseticidas) e Oxicloreto de Cobre, Enxofre e Mancozeb (fungicidas). A bacia hidrográfica com maior comercialização de agrotóxicos no Estado do Paraná foi à bacia do Rio Ivaí. Em toda a bacia do Paraná III, da qual o Rio Toledo é parte, determinou-se que fora comercializado 1439488 Kilos de produtos, e a taxa de aplicação de produtos no foi de 1,8 Kg/ha. Lista-se abaixo, em ordem decrescente de venda, os cinco ingredientes ativos mais importantes no ano de 1984:

- herbicidas: foram comercializados 586198 Kg, e a Trifluralina, 2,4-D amina, Alacloro, Glifosato e Metolacloro, os mais vendidos;
- inseticidas: foram comercializados 512066 Kg, e o Monocrotofós, Paration metílico, Carbaril, Clorpirifós e Dimetoato, os mais vendidos;

Com relação a contaminação de solos por agrotóxicos, nos anos de 1985 e 1986, a Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento, encaminhou para análise de resíduos 60 amostras provenientes de amostragem não sistemática em 35 municípios dos Paraná. Nestas, foram pesquisados os ingredientes ativos de 14 produtos organoclorados, 3 Organofosforados e o herbicida Trifluralina. Os principais ingredientes ativos detectados foram os organoclorados. O contaminante BHC esteve presente em 100% das amostras apesar de ter sido proibido desde o ano de 1981 e comercializado até o ano de 1983 (SUREHMA, 1984b) e (Á).

A soma das informações obtidas em uma pesquisa piloto do IBGE (2005) para o diagnóstico da realidade do Estado do Paraná para a safra 1998/1999 permitiu a elaboração da QUADRO 9 que evidenciou os principais ingredientes ativos utilizados em culturas agrícolas. Estas informações corroboram os dados coletados para o ano de 2004 nos relatório de comércio de agrotóxicos da SEAB-PR e que constam no presente trabalho.

QUADRO 9 - INGREDIENTES ATIVOS (TONELADAS) MAIS COMERCIALIZADOS, SEGUNDO O TIPO DE PRODUTO E GRUPOS QUÍMICOS MAIS UTILIZADOS NAS CULTURAS DE ALGODÃO, MANDIOCA, MILHO E SOJA NO PARANÁ, NA SAFRA 1998/1999. continua.

| Ingrediente Ativo/ Grupo | Algodão | Mandioca | Milho | Soja | Total – Ton. |
|---|---------|----------|-------|------|--------------|
| HERBICIDAS | | | | | |
| Derivado da glicina | 6 | 18 | 495 | 2162 | 2681 |
| Triazinas | 16 | | 659 | | 2301 |
| Imidazolinonas | | | | 506 | 506 |
| Dinitroanilina | 32 | 22 | | 310 | 364 |
| Benzotiadiazina | | | | 256 | 256 |
| Sulfoniluréia | | | 9 | 212 | 221 |
| Fenoxiacéticos | | | 22 | 190 | 212 |
| Difenil éter | | | | 161 | 161 |
| Ciclohexanodionas | | | | 95 | 95 |
| Difenil éter + aril oxi fenoxi propionato | | | | 73 | 73 |
| Bipiridílio | | | 41 | | 41 |
| Uréia+bipiridílios | | | 25 | | 25 |
| Sulfonamidas | | | | 14 | 14 |
| Inseticidas | | | | | |
| Organofosforados | 111 | | 45 | 885 | 1041 |
| Hidrocarbonetos | | | | 233 | 233 |
| Éster do ácido sulfuroso de um diol cíclico | 19 | | | 124 | 143 |
| Uréia | | | | 49 | 49 |
| Piretróide | 3 | | 4 | 22 | 29 |
| Piretróide + organofosforado | 13 | | | | 13 |
| Carbamato | | | 11 | | 11 |
| Agente de controle biológico | | | | 4 | 4 |
| FUNGICIDAS | | | | | |
| Benzimidazol | | | | 181 | 181 |
| Triazóis | | | | 15 | 15 |

FONTE: IBGE, (2006). Diretoria de Pesquisas, Departamento de Agropecuária e Diretoria de Geociências, Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, Previsão e Acompanhamento de Safras 1998/1999, Uso de agrotóxicos no Estado do Paraná.

De acordo com ANDREOLI, *et al.*, (1999), das 646 amostras de água de abastecimento “*in natura*” analisadas na SANEPAR, no município de Londrina no período de 1994 a 1996, foram encontrados resíduos em 2% das amostras. Para o período de 1994 a 1998, na região de Curitiba foram analisadas 1539 amostras de água “*in natura*“, dentre as quais não houve detecção.

No ano de 2002, como resultado das investigações realizadas para a execução do Estudo de Impacto Ambiental - EIA e do Relatório de Impacto Ambiental - RIMA da futura Pequena Central Hidroelétrica (PCH) do Rio São Francisco Verdadeiro dia 06/10/01, em Toledo

- Paraná, foi encontrado resíduo do herbicida 2,4-D nos teores de $16,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $25,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ em uma amostra de água coletada a montante da área de influência da Central acima mencionada, e em outra amostra coletada em um ponto a jusante da mesma, aproximadamente 4 a 5 quilômetros abaixo (SOMA, 2002).

Este diagnóstico proveniente de único evento de amostragem serviu como alerta para possibilidade de contaminações recorrentes, causadas pelo uso deste e de outros herbicidas, colocando em risco o ambiente aquático daquela região e de outras no Estado do Paraná.

O Instituto Ambiental do Paraná – IAP então, viabilizou através dos escritórios regionais de Toledo e Londrina coleta de 18 amostras de água nos municípios de Nova Concórdia, Ouro Verde, Toledo, Cascavel e Campo Mourão, nos meses de Outubro a Novembro de 2002, para verificar o nível de contaminação da água com o 2,4-D. A escolha destes municípios, teve base no fato destes possuírem extensas áreas de cultivo, com amplo uso deste herbicida (IAP, 2003).

Conforme a informação técnica IAP/DEPAM (2003), abaixo transcrita: CONTAMINAÇÃO DE RIOS PARANAENSES POR RESÍDUOS DE HERBICIDA 2,4-D, foram citados os seguintes comentários, resultados e conclusões para a referida investigação, sob a ótica da Resolução Conama 020/1986 em vigor no ano de 2003:

“Os rios dos municípios de Nova Concórdia, Ouro Verde e Toledo pertencem à bacia do Paraná III e de acordo com a Portaria da SUREHMA de 11 de setembro de 1991, pertencem à classe 2, cujo limite pela RESOLUÇÃO Conama 20/86 para o herbicida 2,4-D está fixado em $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. No presente levantamento registrou-se uma violação ($4,78 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Rio São Francisco Verdadeiro)”.

Os rios do município de Campo Mourão pertencem a Bacia do Ivaí, e de acordo com a Portaria da SUREHMA de 19 de maio de 1992 pertencem à classe 2. Foram registradas 2 violações ($6,77 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Rio Um Dois Três, nas duas coletas).

Os rios do município de Cascavel estão enquadrados em Classe 2, conforme portarias abaixo especificadas, não tendo sido encontrada nenhuma violação.

Considerando-se que dentre os usos previstos pela Resolução Conama 20/86 para rios de classe 2, está incluído a proteção das comunidades aquáticas, e como o número de violações foi significativo, uma vez que 17% das amostras apresentavam violações do limite de $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, pode-se concluir que vem ocorrendo comprometimento da vida aquática no rio São Francisco Verdadeiro e Rio Um Dois Três.

Esta mesma Resolução prevê para rios de classe 3, o limite de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ para 2,4-D, sendo que nos usos de rios desta classe, não se determina a manutenção da vida aquática. A portaria 1469 de outubro de 2001, sobre Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade, prevê limite de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ para 2,4-D.

Conclui-se que mesmo que as violações encontradas sejam abaixo do limite da água de consumo humano, o impacto do uso do herbicida sobre a qualidade de água dos rios que apresentaram violações é incontestável. Reconhecendo-se que a situação

mereceria uma atitude governamental e da sociedade no maior controle do uso deste herbicida. Com isto estaremos praticando uma gestão integrada dos recursos hídricos, incluindo interesses portanto centrados, na sustentabilidade dos recursos naturais, imprescindíveis para a manutenção da vida no planeta.

Recomenda-se portanto que seja estabelecido um programa de monitoramento em bacias hidrográficas com uso significativo deste herbicida em seu entorno, para que sejam adotadas as medidas assertivas e eficazes no controle do uso deste produto.“.

O resultado das avaliações da presença de resíduos de agrotóxicos nos rios da margem esquerda do lago de ITAIPU para a bacia do rio São Francisco Verdadeiro, descritos em IAP e ITAIPU (2004, 2005a e 2005b), também apresentam a ocorrência de resíduos de alguns ingredientes ativos pesquisados neste trabalho conforme descrito na QUADRO 10.

QUADRO 10 - RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS PRESENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO, TRIBUTÁRIO DO LAGO DE ITAIPU –PR.

| ÉPOCA | Rio São Francisco Verdadeiro | Rio Passo Cue | Rio Alegria |
|----------------|---------------------------------------|--|----------------|
| Novembro 2004 | DDT – 2,15 µg/L Endrin - 2,83 µg/L | Endossulfan I – 1,00µg/L Endossulfan II – 7,76 µg/L | Não detectado |
| Fevereiro 2005 | Não detectado | Não detectado | BHC - 1,24µg/L |
| Setembro 2005 | Não detectado | Não detectado | Não detectado |

Fonte: Informações extraídas e tabeladas a partir dos documentos: IAP e ITAIPU BINACIONAL, 2004, 2005a e 2005b.

3 METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE COLETA

A localização das estações foi determinada seguindo critérios de viabilidade técnica e econômica que permitissem a retratação da qualidade da água de acordo com a situação ambiental existente na área de influência da estação demarcada e ainda, a acessibilidade e a viabilidade fisiográfica para a instalação de réguas para medição de vazão pela Superintendência de Recursos Hídricos e Saneamento – SUDERHSA. As estações podem ser visualizadas espacialmente nas FIGURAS 4, 5 e 6 estão descritas a seguir:

- Rio Toledo 1 – RT01 - montante – chamada estação Sol Nascente. Situada próximo à nascente do rio, embora existisse agricultura ao redor, foi considerada a referência onde pretendeu-se caracterizar a situação que deveria, em princípio, apresentar melhor qualidade da água na microbacia. De acordo com SUDERHSA (2006), está localizada nas coordenadas geográficas: 24°45'05"S e 53°39'51"E. A área de drenagem abrangida por esta estação compreende 24,1 Km², está em altitude de 509,09 m. A vazão média observada na seção do rio, neste ponto, entre os anos de 2004 e junho de 2005, foi de 1,07 m³. Neste local o rio apresenta largura aproximada de 5 metros.
- Rio Toledo 2 – RT02 - captação da Sanepar em Toledo. Estação intermediária na bacia, imediatamente a jusante da estação de coleta de água para abastecimento público da Companhia de Saneamento do Parana - SANEPAR. Nesta pretendeu-se avaliar a influência de possíveis descargas pontuais, como, esgotos e efluentes industriais e da suinocultura, os quais não foram objetos de identificação no presente estudo, e também das cargas difusas provenientes

principalmente da agricultura. De acordo com SUDERHSA (2006), está localizada nas coordenadas geográficas 24°44'17"S e 53°41'20"E. A área de drenagem abrangida por esta estação compreende 64,24 Km², está em altitude de 493,793 m. A vazão média observada na seção do rio, nesta estação, entre os anos de 2004 e 2005, foi de 1,68 m³. Neste local o rio apresenta largura aproximada de 6,5 metros;

- Rio Toledo 3 – RT03 – Estação Pedreira - jusante da cidade de Toledo. Localizada próximo à foz, no Rio São Francisco Verdadeiro. Situada imediatamente após a cidade de Toledo. Serviu para caracterizar a situação crítica da bacia, onde são lançados esgotos domésticos tratados e não tratados, efluentes de indústrias, os quais não foram objetos de identificação no presente estudo. Os resultados de qualidade da água desta estação, representam o efeito de todas as cargas lançadas à montante (inclusive das estações anteriores). De acordo com SUDERHSA (2006), está localizada nas coordenadas geográficas 24°45'17"S e 53°46'27"E. A área de drenagem abrangida por esta estação compreende 111,5 Km², está em altitude de 423,129 m. A vazão média observada na seção do rio, nesta estação, entre os anos de 2004 e 2005, foi de 2,17 m³. Neste local o rio apresenta largura aproximada de 6,5 metros.

FIGURA 4 – VISTA AÉREA COM LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE COLETA NA BACIA DO RIO TOLEDO – PR. ESTAÇÃO SOL NASCENTE (RT01), CAPTAÇÃO DA SANEPAR (RT02) E PEDREIRA (RT03) E AFLUÊNCIA NO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO, TOLEDO - PR.



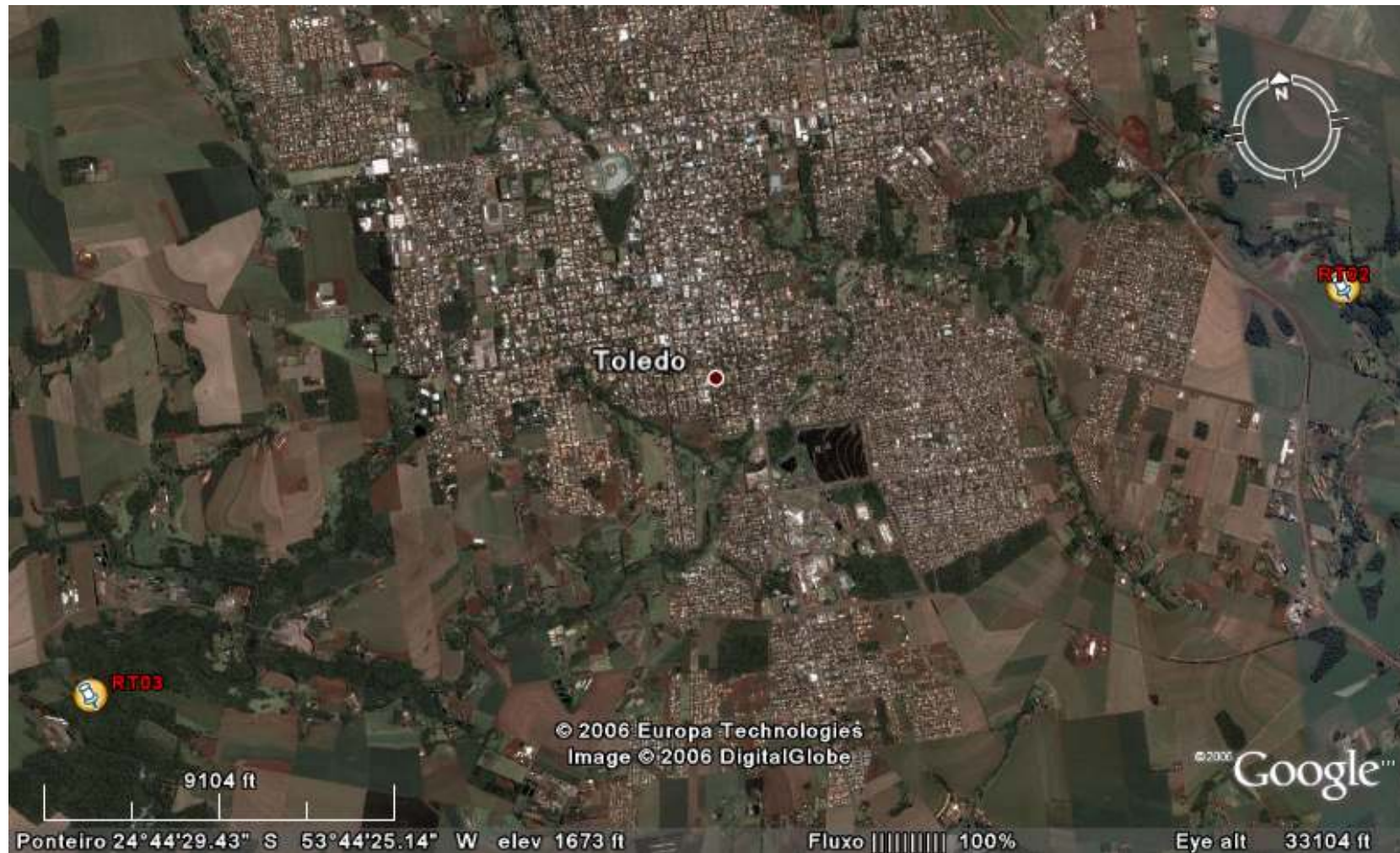
FONTE: Serviço de Geoprocessamento do Instituto Ambiental do Paraná, 2006.

FIGURA 5 – VISTA AÉREA COM LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE COLETA NA ÁREA RURAL DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR. ESTAÇÃO SOL NASCENTE (RT01), CAPTAÇÃO DA SANEPAR (RT02), TOLEDO - PR.



FONTE: earthgoogle.com. Acesso em 01 de julho de 2006.

FIGURA 6 – VISTA AÉREA COM LOCALIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE COLETA A JUSANTE DA CIDADE DE TOLEDO – PR, RIO TOLEDO (RT03).



FONTE: earthgoogle.com. Acesso em 01 de julho de 2006.

3.2 VARIÁVEIS ESTUDADAS

As variáveis monitoradas estão apresentadas nos QUADROS 11 e 12 bem como os critérios estabelecidos na Resolução Conama 357/2005 para rios classe 2, juntamente os outros parâmetros cujos limites não se encontram estabelecidos na referida Resolução.

QUADRO 11 – VARIÁVEIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS DO RIO TOLEDO MONITORADAS E LIMITES INDIVIDUAIS PARA OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS, MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS. continua.

| Variáveis | Unidade | Limites Resolução Conama 357/05 * |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Físico - Químicas | | |
| Cobre | mg.L ⁻¹ | 0,009 |
| Condutividade elétrica Elétrica | µS/cm | Não aplicável |
| Demanda Bioquímica de Oxigênio | mg.L ⁻¹ O ₂ | 5 |
| Demanda Química de Oxigênio | mg.L ⁻¹ O ₂ | Não aplicável |
| Fósforo Total | mg.L ⁻¹ P | 1,0 |
| Nitratos | mg.L ⁻¹ N | 10 |
| Nitritos | mg.L ⁻¹ N | 1 |
| Nitrogênio Amoniacal | mg.L ⁻¹ N | 2,0 |
| Nitrogênio Total Kjeldahl | mg.L ⁻¹ | Não aplicável |
| Oxigênio Dissolvido | mg.L ⁻¹ O ₂ | Mínimo de 5,0 |
| Potencial Hidrogeniônico | unidades | 6,0 a 9,0 |
| Sólidos Totais | mg.L ⁻¹ | Não aplicável |
| Sólidos Totais Fixos | mg.L ⁻¹ | Não aplicável |
| Sólidos Totais Voláteis | mg.L ⁻¹ | Não aplicável |
| Temperatura da Amostra | °C | Não aplicável |
| Temperatura do Ar | °C | Não aplicável |
| Zinco | mg.L ⁻¹ Zn | 0,18 |
| Microbiológicas | | |
| <i>Escherichia coli</i> | NMP.100ml | Não aplicável |
| Coliformes Totais | NMP.100ml | 1000 |
| Ecotoxicidade | | |
| Toxicidade Aguda para <i>D. magna</i> | FTd | Ausência de toxicidade |
| Toxicidade Aguda para <i>V. fischeri</i> | FTbl | Ausência de toxicidade |
| Dados de Campo | | |
| Condição do tempo no momento da coleta | Visual | Não aplicável |
| Precipitação - 48 horas antes à coleta | mm | Não aplicável |
| Precipitação 72 horas antes à coleta | mm | Não aplicável |

(*) Os valores numéricos considerados para os pontos amostrais do Rio Toledo referem-se àqueles determinados para a Classe 2 da Resolução Conama 357/05, condizentes com o enquadramento proposto para o manancial.

QUADRO 12 – INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS MONITORADOS NO RIO TOLEDO E RESPECTIVOS LIMITES LEGAIS

conclusão

| Variáveis | Limite Res. Conama 357/2005 / $\mu\text{g.L}^{-1}$ |
|---|--|
| <i>Resíduos de Inseticidas Organoclorados</i> | |
| 1,3-dimetil-2 nitrobenzeno | n.e |
| 2, 4, 6-triclorofenol. | n.e |
| Aldrin | 0,01 |
| BHC | 0,005 |
| Clordano | n.e |
| DDT | 0,04 |
| Dicofol | 0,002 |
| Dieldrin | n.e |
| Endossulfan I | n.e |
| Endossulfan II | 0,056 |
| Sulfato de Endossulfan | n.e |
| Endrin | n.e |
| Heptacloro | 0,004 |
| Haptacloro Epóxido | n.e |
| Hexaclorobenzeno | 0,01 |
| Lindane | 0,0065 |
| Metoxicloro | 0,02 |
| Nonacloro | 0,03 |
| <i>Resíduos de Inseticidas Piretróides</i> | |
| Cipermetrina | n.e |
| Permetrina | n.e |
| Deltametrina | n.e |
| <i>Resíduos de Inseticidas Organofosforados</i> | |
| Clorpirifos | n.e |
| Diclorvos | n.e |
| Dimetoato | n.e |
| Dissulfoton | n.e |
| Malation | 0,1 |
| Metamidofos | n.e |
| Monocrotofós | n.e |
| Paration Etil | 0,04 |
| Paration Metil | n.e |
| Triclorfon | n.e |
| <i>Resíduos de Herbicidas Triazinas</i> | |
| Ametrina | n.e |
| Atrazina | 2,0 |
| Simazina | 2,0 |
| <i>Resíduos de Herbicidas Tiocarbamatos</i> | |
| Molinato | n.e |
| Propanil | n.e |
| <i>Resíduos de Herbicidas Dinitroanilinas</i> | |
| Pendimentalina | n.e |
| Trifluralina | 2,0 |
| <i>Resíduos de Herbicidas Cloroacetamidas</i> | |
| Alacloro | 20 |
| Metolacloro | 10 |

QUADRO 13 – INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS MONITORADOS NO RIO TOLEDO E RESPECTIVOS LIMITES LEGAIS conclusão

| Variáveis | Limite Res. Conama 357/2005 - µg/l ⁻¹ |
|--|--|
| <i>Resíduos de Herbicidas Clorofenoxiacéticos</i> | |
| 2,4 D | 4,0 |
| Bentazona | n.e |
| Pentaclorofenol | 0,009 |
| <i>Resíduos de Herbicidas Derivados da Glicina</i> | |
| Glifosato | 65 |
| AMPA | n.e |

(*) Os valores numéricos considerados para os pontos amostrais do Rio Toledo referem-se àqueles determinados para a Classe 2 da Resolução Conama 357/05.

n.e – limite não estabelecido

Para a avaliação da qualidade das águas nos pontos amostrais monitorados, foram considerados os dados obtidos junto ao Instituto Ambiental do Paraná – IAP, conforme APÊNDICES 1, 2, 3, 4 e 5.

3.3 AMOSTRAGEM

As amostragens tiveram início em outubro de 2003 e se seguiram mês a mês até junho de 2005, normalmente em dias sem chuva, conforme os APÊNDICES 1, 2, 3, 4, e 5.

O maior número de amostras coletadas nas estações RT03 e RT02 foi causado pelo motivo do desenvolvimento de uma campanha de amostragem intensiva nestas estações, com a finalidade de aferição de uma estação de monitoramento automático existente no local. Assim, foi aproveitado o esforço amostral para incrementar o número de dados.

Como o desenvolvimento deste trabalho está inserido dentro de um projeto executado pelo Instituto Ambiental do Paraná, através do PNMA II, anteriormente citado, as informações referentes à identificação dos locais (coordenadas geográficas, nome da estação, rio, bacia hidrográfica) e indicadores a serem analisados em laboratório foram inseridas em um cronograma específico para o projeto, foram registradas na Intranet do Sistema de Informações Ambientais do Paraná – módulo referente à Diretoria de Estudos e Padrões Ambientais – DEPAM, bem como no Sistema de Informações Hidrológicas da Superintendência

Desenvolvimento e de Recursos Hídricos e Saneamento - SUDHERSA com a seguinte denominação:

- Nome do projeto: PNMA.
- Cronograma: DPQ/PNMAII/ PNMA.

Dessa forma houve registro informatizado das coletas, processos analíticos e emissão de resultados. Estas informações se encontram disponíveis no sistema citado para o público.

As coletas foram em sua maioria realizadas por técnicos da amostragem, biólogos e químicos do Escritório Regional do IAP de Toledo, PR – ERTOL.

A técnica utilizada foi a de amostragem discreta (não contínua) conforme descrito em IAP (2004o), a qual consiste em retirar uma porção diretamente de um corpo de água, no ponto escolhido, evitando-se a retirada de material em áreas estagnadas ou locais próximos à margem. As coletas foram realizadas diretamente nos frascos removendo-se a tampa do mesmo, e com uma das mãos e mergulhando-os de modo que a boca do mesmo ficasse de 15 a 30 cm abaixo da superfície da água, evitando uma eventual contaminação superficial. O horário de coleta não foi pré-estabelecido, e, dependeu da disponibilidade logística e de pessoal para a execução das campanhas de amostragem.

Os frascos, volumes mínimos a serem coletados, técnica de preservação, acondicionamento para transporte e prazo para análise utilizados estão descritos no QUADRO 13.

As amostras foram envasadas, preservadas e identificadas uma a uma, de acordo com os métodos descritos em IAP (2004o).

Para realizar a coleta para a determinação de elementos semi-voláteis (agrotóxicos), foram selecionados frascos de vidro com capacidade de 1 litro, na cor âmbar, com tampa de Teflon ou cobertos com papel alumínio e tampa plástica. Estes foram sistematicamente lavados com detergente neutro, enxaguados por três vezes com água bidestilada, Acetona e, novamente com água deionizada.

Nos dias que antecediam às amostragens os frascos eram previamente preparados sendo agrupados e identificados, conforme o grupo ou parâmetro específico a ser analisado.

No caso de resíduos de agrotóxicos foram expressas as seguintes determinações para

os laboratórios de acordo com APHA *et al.* (1998):

- Triazinas, Organoclorados, Organofosforados, Trifluralina e outros. Coletar e acondicionar imediatamente em gelo, ao abrigo da luz. Estocar a 4° C até a extração, não aguardando mais do que 7 dias. Manter os extratos a 4°C e analisar em no máximo 40 dias;
- Análise residual de 2,4-D, Bentazon e Pentaclorofenol. Adicionar 2 ml de Ácido Clorídrico ao frasco para acidificar a amostra e garantir o pH < 2. Coletar, acondicionar imediatamente em gelo, abrigar da luz. Estocar ao abrigo da luz ou refrigerada a 4° C por até 14 dias. Se possível realizar a extração logo após a entrada das amostras nos laboratórios. Manter os extratos a 4°C e analisar em até 14 dias;
- Glifosato e seu metabólito AMPA. Coletar, acondicionar imediatamente em gelo e abrigar da luz. Estocar a 4° C até a extração, não aguardar mais do que 7 dias. Realizar a extração, se possível logo após a entrada da amostra nos Laboratório. Manter o extrato a 4°C e analisar em no máximo 40 dias.

Após a coleta, foram acondicionadas em caixas térmicas com gelo e transportadas via rodoviária para os laboratórios do Instituto Ambiental do Paraná localizados em Toledo e Curitiba, Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar (Curitiba-PR) e para a Universidade do Oeste do Paraná – Unioeste (Toledo-PR).

As medidas de pH, Oxigênio dissolvido e Condutividade elétrica elétrica, sempre que possível, foram realizadas no local da coleta no momento da amostragem com equipamentos de campo marca WTW, modelo 156, especialmente calibrados para tal. Caso não estivessem disponíveis as referidas análises eram efetuadas em laboratório.

Os equipamentos e materiais utilizados de acordo com as necessidades e com as características do local e tipo de coleta foram:

- Baldes plásticos c/ capacidade de 5 a 20 litros, Béquer com capacidade de: 50 ml a 2000 ml, pipetas graduadas com capacidade de: 1 ml a 20 ml, provetas com capacidade de: 50 ml a 1000 ml;
- medidores de Condutividade elétrica, oxímetro de campo e pHmetro de campo com respectivos kits de calibração;

- termômetro;
- pissete;
- caixa de isopor com capacidade de: 5 litros a 100 litros com gelo e caixas térmicas para coletas e transporte modelo da Diretoria de Estudos e Padrões Ambientais-DEPAM/IAP;
- prancheta , cordas, etiquetas adesivas, fita crepe, lenço de papel e papel alumínio, sacos plásticos transparentes 20X30 cm;
- ficha de coleta modelo IAP;
- frascos âmbar de vidro com tampa de teflon ou plástica coberta com papel alumínio com capacidade de 1000 ml, frascos de polietileno ou polipropileno capacidade de: 200 ml a 5000 ml e frascos esterilizados do tipo com tampa esmerilhada com capacidade de no mínimo 120 ml de amostra para coleta microbiológica;
- reagentes: água destilada, Ácido Clorídrico PA, Ácido Nítrico PA, Ácido Sulfúrico PA, Hidróxido de Sódio 6N.

3.4 PROCESSO ANALÍTICO

O resumo dos métodos utilizados para a realização de todos os ensaios se encontra descritos no QUADRO 14.

3.5 ANÁLISE

Foram utilizadas para a avaliação dos resultados a Planilha eletrônica “*Excell*” da Microsoft® e o Software GENSTAT Release 5.

Os gráficos e tabelas para as séries temporais dos dados foram plotados em Planilha eletrônica “*Excell da Microsoft®*”, onde foram realizadas análises de semelhança das variâncias de duas séries de dados – Teste F, Teste T para a semelhança das médias, considerando-se

as variâncias conhecidas e a matriz de correlação de Pearson.

A análise multivariada por meio da Determinação de Componentes Principais e Grupamentos Hierárquicos foi realizada por meio do Software GENSTAT Release 5.

QUADRO 13 - CRITÉRIOS DE VOLUME, PRESERVAÇÃO, ACONDICIONAMENTO NO TRANSPORTE E PRAZO PARA ANÁLISE EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOCE.

| Parâmetro | Frasco | Volume mínimo | Preservação | Prazo para análise | Acondicionamento para transporte |
|--|--|---------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|
| Cobre* | Polipropileno ou vidro | 500 ml | 5 ml de HNO ₃ concentrado/L | 180 dias | Não Aplicável |
| Coliforme Total, fecal e <i>E.coli</i> (Água In-natura). | Plástico autoclavado ou vidro esterilizado c/tampa esmerilhada | 120 ml | 0,3 ml de EDTA a 15%, 0,1 de Tiosulfato de Sódio a 10% para cada 120 ml de amostra. | 24 horas | Caixa térmica e gelo |
| Condutividade elétrica | Polipropileno ou vidro | 100 ml | Não aplicável | 48 horas | Caixa térmica e gelo |
| DBO5 | Polipropileno ou vidro | 2000 ml | Não aplicável | 48 horas** | Caixa térmica e gelo |
| DQO | Polipropileno ou vidro | 100 ml | 1ml de H ₂ SO ₄ concentrado/L | 48 horas | Caixa térmica e gelo |
| Fósforo | Polipropileno ou vidro | 200 ml | 1 ml de H ₂ SO ₄ concentrado/L | 28 dias | Caixa térmica e gelo |
| Nitrato | Polipropileno ou vidro | 500 ml | Não aplicável | 48 horas | Caixa térmica e gelo |
| Nitrito | Polipropileno ou vidro | 100 ml | Não aplicável | 48 horas** | Caixa térmica e gelo |
| Nitrogênio amoniacal | Polipropileno ou vidro | 500 ml | 1ml de H ₂ SO ₄ concentrado/L | 48 horas | Caixa térmica e gelo |
| Nitrogênio Kjeldahl | Polipropileno ou vidro | 500 ml | 1ml de H ₂ SO ₄ concentrado/L | 7 dias | Caixa térmica e gelo |
| Oxigênio dissolvido | Frasco de Winkler | 300 ml | 1ml Sulfato Manganoso 1ml de solução álcali Iodeto-Azida. | 48 horas | Não aplicável |
| Agrotóxicos Organoclorados | Vidro âmbar com tampa de vidro ou teflon | 1000 ml | 2 ml HCl 6N | 14 dias | Caixa térmica e gelo |
| Agrotóxicos Organofosforados | Vidro âmbar com tampa de vidro ou teflon | 1000 ml | 2 ml HCl 6N | 14 dias | Caixa térmica e gelo |
| pH | Polipropileno ou vidro | 100 ml | Não aplicável | 48 horas | Não aplicável |
| Sólidos | Polipropileno ou vidro | 1200 ml | Não aplicável | 07 dias | Caixa térmica e gelo |
| Toxicidade <i>Daphnia magna</i> | Polipropileno ou vidro | 250 ml | Não aplicável | 03 dias geladeira ou 60 dias freezer | Caixa térmica e gelo |
| Toxicidade <i>Vibrio fischeri</i> | vidro âmbar | 50 ml | Não aplicável | 03 dias geladeira ou 60 dias freezer | Caixa térmica e gelo |
| Triazinas | Vidro âmbar com tampa de vidro ou teflon | 1000 ml | 2 ml HCl 6N | 14 dias | Caixa térmica e gelo |
| Turbidez | Polipropileno ou vidro | 100 ml | Não aplicável | 48 horas | Caixa térmica e gelo |
| Zinco* | Polipropileno ou vidro | 500 ml | 5 ml de HNO ₃ concentrado/L | 180 dias | Não aplicável |

FONTE: IAP (2004o).

QUADRO 14 - TECNICAS ANALÍTICAS E LABORATÓRIOS ANALISADORES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO RIO TOLEDO-PR.

continua.

| Determinação | Método | Princípio do método | Laboratório responsável |
|---------------|--|---|--|
| Cobre e Zinco | Espectrofotometria de absorção atômica de chama. | A amostra pré-tratada para a determinação do metal é vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno, em condições específicas para cada metal e faixa de concentração. A quantidade de energia radiante emitida por uma lâmpada de cátodo oco absorvida na chama é proporcional à concentração do elemento na amostra. A determinação da concentração total de cada metal é realizada em uma porção não filtrada da amostra, após digestão ácida da mesma. Neste caso pode ser também definido como sendo a soma das concentrações do metal nas formas dissolvidas e em suspensão. Expresso em mg.L^{-1} de Cobre ou Zinco (IAP, 2005a e APHA <i>et al.</i> , 1998). | Unioeste - Toledo IAP – Ertol IAP - Curitiba |
| DBO | Incubação ($20 \pm 1^\circ \text{C}$) 5 dias | A amostra ou diluições da mesma, é incubada a $20^\circ\text{C} \pm 1$, no escuro por 5 dias ± 5 horas. No início e no final do período de incubação é determinada a concentração de Oxigênio dissolvido através do método de Winkler. A diferença entre as concentrações de Oxigênio dissolvido no início e no fim deste teste corresponde à Demanda Bioquímica de Oxigênio da amostra. Expresso em mg.L^{-1} de O_2 . (IAP, 2004a e APHA <i>et al.</i> , 1998) | IAP – Ertol IAP - Curitiba |
| DQO | Câmara de refluxo aberto | As matérias orgânicas e inorgânicas da amostra são oxidadas por uma quantidade conhecida de um agente oxidante forte, o Dicromato de Potássio em meio ácido sulfúrico, à quente em refluxo por duas horas, na presença de catalisador sulfato de prata, o excesso de Dicromato de Potássio é titulado com Sulfato Ferroso Amoniacal, usando como indicador ferro. A quantidade de matéria oxidável, é expressa como equivalente em Oxigênio, e proporcional à quantidade de Dicromato de Potássio consumido. Expresso em mg.L^{-1} de O_2 . (IAP 2004b e APHA <i>et al.</i> , 1998). | IAP – Ertol IAP - Curitiba |
| Fósforo total | Ácido ascórbico | A reação entre o Molibdato de Amônio em presença do tartarato de antimônio e Potássio e em meio ácido forma um complexo com o ortofosfato, que é reduzido para o Azul de Molibdênio com Ácido Ascórbico, que em leitura comparativa a padrões de $\text{P}(\text{PO}_4)_{-3}$ em espectrofotômetro UV visível permite a determinação da concentração deste elemento. Expresso em mg.L^{-1} de $\text{P}(\text{PO}_4)_{-3}$. (IAP, 2004c e APHA <i>et al.</i> , 1998). | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP - Curitiba |

QUADRO 15 - TECNICAS ANALÍTICAS E LABORATÓRIOS ANALISADORES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO RIO TOLEDO-PR.

continua.

| Determinação | Método | Princípio do método | Laboratório responsável |
|----------------------|---|--|---|
| Nitrato | Redução com Cádmio | O Nitrato é reduzido quantitativamente a Nitrito na presença de Cádmio granulado. Para determinação de Nitrato, aplica-se o método de redução do Nitrato a Nitrito através de uma coluna de Cádmio. Expresso em mg.L^{-1} de N. (IAP, 2004d e APHA <i>et al.</i> , 1998). | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP – Curitiba |
| Nitrito | reação com N (1-Naftil)-Etilenodiamino. | O Nitrito é determinado através da formação de um composto de coloração púrpura avermelhada em pH 2 a 2,5 pela diazotação em presença da Sulfanilamida e Dicloreto de N (1-Naftil) - Etilenodiamino. reação com N (1-Naftil) - Etilenodiamino. Expresso em mg.L^{-1} de N. (IAP, 2004e e APHA <i>et al.</i> , 1998). | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP – Curitiba |
| Nitrogênio Amoniacal | Método do fenato. | Nitrogênio amoniacal é a forma bioquimicamente interconversível do ciclo do Nitrogênio, ocorrendo predominantemente pela decomposição de compostos orgânicos contendo Nitrogênio e pela hidrólise da Uréia. Um composto azul intenso de Indofenol é formado pela reação da Amônia com Hipoclorito e Fenol que é lido em espectrofotômetro. Expresso em mg.L^{-1} de N. (IAP, 2002a e APHA <i>et al.</i> , 1998). | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP – Curitiba |
| Nitrogênio Kjeldahl | Método do fenato. | Representa a soma do Nitrogênio nas formas orgânica e amoniacal. A digestão da amostra com Ácido Sulfúrico, Sulfato de Potássio e Sulfato Mercúrico, converte as formas nitrogenadas orgânicas e Amônia livre em Sulfato de Amônio. Um composto azul intenso de Indofenol é formado pela reação da Amônia com Hipoclorito e Fenol que é lido em espectrofotômetro. Expresso em mg.L^{-1} de N. (IAP, 2004f e APHA <i>et al.</i> , 1998). | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP – Curitiba |
| pH | Eletrométrico em laboratório ou campo | Uma membrana no eletrodo de vidro separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons H^+ ; desenvolve-se nos dois lados da membrana um potencial elétrico proporcional à diferença de pH entre os dois líquidos, o qual é medido em relação a um potencial de referência (eletrodo de Calomelano saturado ou um eletrodo de Prata/Cloreto de Prata). Resultado expresso em unidades de pH. (IAP, 2004g e APHA <i>et al.</i> , 1998) | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP – Curitiba |

QUADRO 15 - INDICADORES ANALISADOS, TECNICAS ANALÍTICAS E LABORATÓRIOS ANALISADORES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO PERÍODO.

continua.

| Determinação | Método | Princípio do método | Laboratório responsável |
|--|--|--|---|
| Sólidos suspensos Total, dissolvidos e voláteis. | Gravimétrico (p/V) | <p><u>Sólidos suspensos totais:</u> Uma porção homogênea de amostra de volume adequado é filtrado a vácuo por membrana de fibra de vidro e o material retido é seco em estufa, à temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2$. O aumento de peso em relação ao peso do cadinho com membrana vazia representa o sólido suspenso total.</p> <p><u>Sólidos suspensos fixos:</u> O sólido obtido na determinação do resíduo suspenso é submetido à ignição a $560^{\circ}\text{C} \pm 20$. O material restante representa o sólido suspenso fixo.</p> <p><u>Sólidos suspensos voláteis:</u> É obtido por diferença entre os valores do sólido suspenso total e do sólido suspenso fixo. Resultados expressos em mg.L^{-1}. (IAP, 2004h e APHA <i>et al.</i>, 1998).</p> | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP – Curitiba |
| Turbidez | Nefelométrico | A medida da Turbidez representa a redução da transparência de uma amostra devido à presença de material em suspensão. Baseia-se na comparação da leitura da intensidade de luz dispersa pela amostra sob condições definidas e a intensidade da luz dispersa por uma suspensão padrão, sob as mesmas condições. A suspensão padrão de referência é de Formazina. Resultados expressos em Unidades de Turbidez – NTU. (IAP,2004i e APHA <i>et al.</i> ,1998). | Unioeste -Toledo IAP – Ertol IAP – Curitiba |
| Oxigênio dissolvido | Winkler iodométrico ou Oxímetro de campo | <p>Iodométrico - é baseado na adição à amostra de uma solução de manganês bivalente, seguida por um álcali forte. O Oxigênio Dissolvido oxida rapidamente uma quantidade equivalente de um precipitado floculoso de Hidróxido Manganoso a Hidróxidos básicos, em estado de oxidação mais alto, de coloração marrom. Na presença de íons Iodeto e em meio ácido, o Manganês oxidado reverte ao seu estado bivalente, com liberação de Iodo equivalente do Oxigênio Dissolvido presente na amostra. O Iodo liberado é então titulado com uma solução padronizada de Tiosulfato de Sódio, utilizando gotas de solução de Amido, como indicador. Resultado expresso em mg.L^{-1} de O_2.</p> <p>Oxímetro - As medições de Oxigênio dissolvido podem ser feitas conforme manual de referência do equipamento utilizado em, porcentagem de saturação (%) e mg.L^{-1} de O_2: (IAP, 2004 m,n e APHA <i>et al.</i>, 1998).</p> | IAP – Ertol IAP – Curitiba |

QUADRO 15 - TECNICAS ANALÍTICAS E LABORATÓRIOS ANALISADORES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO RIO TOLEDO-PR.

continua.

| Determinação | Método | Princípio do método | Laboratório responsável |
|--|---------------------|---|-------------------------|
| Toxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i> | Fator de toxicidade | Consiste na exposição de indivíduos jovens de <i>Daphnia magna</i> a várias diluições da amostra por um período de 48 horas (ou 24 horas extraordinariamente), onde o efeito tóxico agudo é determinado através da perda da capacidade natatória dos organismos (morte ou imobilidade). Resultados expressos em Fator de Toxicidade para <i>Daphnia</i> – FTd. (IAP, 2005b). | IAP - Curitiba |
| Toxicidade Aguda por Inibição da luminescência em <i>Vibrio fischeri</i> | Fator de Toxicidade | Consiste na exposição de fotobactérias, <i>Vibrio fischeri</i> , a várias diluições da amostra onde é avaliado o efeito tóxico agudo sobre as mesmas, o que é determinado pela inibição na produção de luz naturalmente emitida pelas fotobactérias, através do uso de um luminômetro específico para o método. Expresso em Fator de Toxicidade para bactéria luminescente – FTbl. (IAP, 2004k e ISO, 1998). | IAP - Curitiba |
| Temperatura | Termométrico | <p>Temperatura em água e ar foi realizada em campo, através de termômetro de mercúrio ou através dos aparelhos medidores de parâmetros de campo (Oxímetro, Condutivímetro e pHmetro), mergulhando-se o eletrodo na água com leitura no display depois de atingido o equilíbrio térmico (estabilização). Caso não fosse possível se conseguir a temperatura no próprio corpo d'água, foi coletada uma amostra, fazendo-se a leitura imediatamente após a coleta.</p> <p>A temperatura do ar foi medida colocando-se o termômetro de mercúrio ou eletrodo em local de sombra sem que o mesmo entre em contato com qualquer superfície que possa interferir na leitura da temperatura. A leitura foi efetuada após a estabilização térmica, que térmica deveria ser atingida no máximo em 5 minutos. Expressa em graus centígrados - ° C. (IAP, 2002b e APHA et al., 1998)</p> | IAP - Ertol |

QUADRO 15 - TECNICAS ANALÍTICAS E LABORATÓRIOS ANALISADORES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO RIO TOLEDO-PR. conclusão.

| Determinação | Método | Princípio do método | Laboratório responsável |
|--|---|---|-------------------------|
| Coliformes Termotolerantes e <i>Escherichia coli</i> . | Técnica dos Tubos Múltiplos | Permite que se determine o número mais provável que é a estimativa da densidade de bactérias em uma amostra calculada a partir da combinação de resultados positivos e negativos. A densidade de coliformes é expressa com NMP de coliformes por 100ml, o qual é obtido através de tabelas, em que são dados os limites de confiança de 95% para cada valor de NMP determinado. A Tabelas fornecem o NMP para todos os resultados possíveis, quando são inoculadas 5 porções de 20 ml da amostra ou 10 porções de 10 ml da amostra. A leitura é feita diretamente na tabela. Expresso em Número Mais Provável – NMP. (IAP,2004j e APHA <i>et al.</i> ,1998). | IAP - Ertol |
| Agrotóxicos | Cromatografia líquida de fluorescência com reação pós coluna. | Utilizado para determinar o ingrediente ativo Glifosato e seu principal metabólito AMPA. O Glifosato e o AMPA são separados por cromatografia de troca de ânions ou cátions e são medidos por derivação em reação pós-coluna. Que consiste da oxidação do Glifosato (amina secundária) à Glicina por solução de Hipoclorito. A glicina então reage com a uma mistura de aldeído - θ - ftálico (OPA) e mercaptoetanol (MERC) para formar um Isoindol que é medido fluorimetricamente. O AMPA (amina primária) reage diretamente com os reagentes OPA/MERC e é detectada na presença de hipoclorito. (APHA <i>et al.</i> , 1998). Expresso em μL^{-1} . | Tecpar |
| | Cromatografia a gás CG/MS com detetor de massa ION-TRAP | Compostos orgânicos semivoláteis são extraídos com eficiência utilizando sistema de extração em fase sólida, onde o eluato é concentrado a 1 ml. A leitura é feita por Cromatógrafo a gás, onde ocorre a separação dos compostos, que são identificados pelo detetor de massa. O resultado é registrado como um espectro de fragmentos de íons positivos. O método é aplicável para determinação de compostos orgânicos semivoláteis tais como: Agrotóxicos Organoclorados, Organofosforados, Triazinas. Expresso em μL^{-1} . (APHA <i>et al.</i> , 1998 e IAP, 2004o). | IAP – Curitiba Tecpar |

3.6 IDENTIFICAÇÃO DOS INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS COMERCIALIZADOS NA REGIÃO DE TOLEDO - PR

Com a finalidade de aferir a coerência da pesquisa de resíduos de agrotóxicos efetuada na água das estações RT01 e RT02, e, determinar as principais lacunas existentes no monitoramento realizado no presente trabalho, foram identificados os ingredientes ativos presentes nos produtos comerciais, no ano de 2004, na área sob a jurisdição administrativa da SEAB-PR/Departamento de Fiscalização através do Núcleo Regional de Toledo.

Os relatórios de comércio de agrotóxicos são provenientes das informações coletadas por técnicos do Departamento de Fiscalização da SEAB-PR, juntamente ao comércio autorizado destes produtos. Portanto, as informações obtidas são provenientes de dados oficiais e não consideram outras formas de entrada de produtos na região pesquisada como, por exemplo, as importações de outras regiões do Paraná ou do país ou ainda o contrabando.

Todas as informações constantes nos relatórios acima mencionados foram tabuladas em planilhas EXCELL da *Microsoft®*, sendo identificados os ingredientes ativos componentes de cada produto comercial, que somados, foram separados e hierarquizados por critério de volume, em quatro classes de uso: inseticidas, herbicidas, fungicidas e coadjuvantes, espalhantes, óleos. A identificação dos ingredientes ativos foi executada comparando-se as listas com os nomes comerciais dos agrotóxicos que constam dos relatórios de comércio, com os nomes dos princípios ativos para os respectivos produtos que constam no Banco de Dados de Agrotóxicos da SEAB-PR (SEAB, 2005). A partir dessas informações foram elaborados os gráficos e tabelas.

As listas com os nomes dos ingredientes ativos mais comercializados, separados por classes de uso, foram então enviadas para os laboratórios da Diretoria de Estudos e Padrões Ambientais, do Instituto Ambiental do Paraná (DEPAM/IAP), Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), Serviço Nacional da Indústria - Centro de Tecnologia e Saneamento (SENAI/CETSAN), tendo sido solicitado a estes informar quais ingredientes ativos estavam aptos a analisar em água, bem como o limite de detecção operado. Estes dados foram comparados aos limites máximos de resíduos de agrotóxicos permitidos na água de rios Classe 2, da Resolução Conama 357/2005. Ainda, foram identificados para quais ingredientes ativos comercializados na região de Toledo existem limites legais estabelecidos, e para as quais a normativa é omissa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item os resultados dos indicadores medidos serão divididos e discutidos em dois grupos de dados distintos:

- Indicadores físico-químicos e ecotoxicológicos;
- Indicadores de contaminação por resíduos de agrotóxicos.

4.1 INDICADORES FÍSICO QUÍMICOS E ECOTOXICOLÓGICOS

Para apresentar e discutir os resultados obtidos no monitoramento da qualidade físico-química e ecotoxicológica do Rio Toledo, este sub item será dividido ainda em partes segundo os procedimentos analíticos empregados. Na análise das séries de dados obtidos, bem como, na busca de relações entre variáveis físico-químicas e ecotoxicológicas, os procedimentos estatísticos foram empregados de maneira exploratória.

A análise das séries temporais foram utilizadas para se determinar a tendência central dos dados bem como a sua dispersão ao redor da tendência central. As diferenças entre o comportamento das séries históricas temporais das variáveis monitoradas em cada um dos pontos amostrais, refletem a sua dinâmica espacial motivada pela influência das variáveis de uso e ocupação do solo local.

Em certas situações, como no monitoramento ambiental, onde a natureza não permite a reprodutibilidade dos fatos, estes modelos constituem o melhor que se pode fazer. Sendo assim, sua aplicação, longe de ser postergada, é incentivada, desde que sejam tomadas as precauções cabíveis em relação à dispersão que os dados podem apresentar devido a outros fatores que não a fonte principal de variabilidade do modelo. Sem este cuidado, não há como saber se: a diferença observada na qualidade da água dos pontos amostrais selecionados são

de fato devido aos estímulos do uso rural ou urbano.

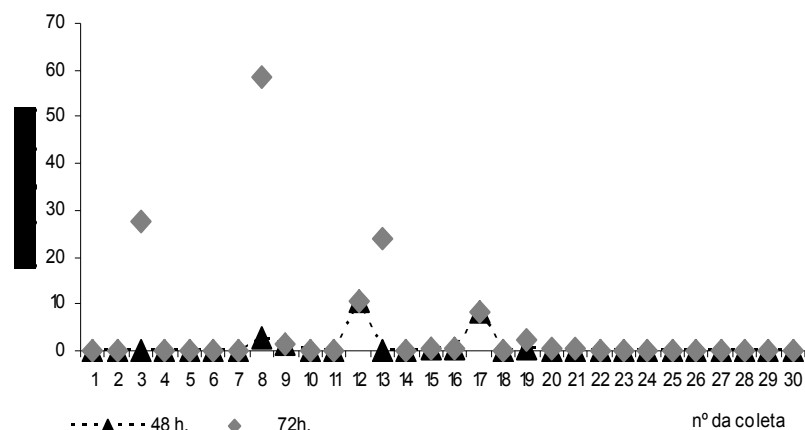
A validade interna de um modelo experimental permite que se façam interpolações. A validade externa permite que se façam extrapolações dos resultados a outras condições semelhantes. O problema da validade interna do modelo experimental nunca poderá ser adequadamente resolvido para o caso ambiental, uma vez que não existem pontos amostrais iguais a comparar. Da mesma forma, a validade externa suscita dúvidas na medida em que, para resolvê-lo, deveriam ser testadas todas as bacias hidrográficas urbanizadas e com uso rural existentes.

Sem pretender esgotar as possibilidades, em primeiro lugar serão apresentados alguns aspectos considerados importantes na observação das séries temporais em si e na sua relação com o modelo experimental adotado. Para isso, foi observado o comportamento das variáveis monitoradas nas diferentes campanhas de amostragem frente aos critérios de qualidade da água para rios Classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005, da média e da variância das variáveis nas 3 estações selecionadas. Serão feitos também alguns comentários sobre a sensibilidade das variáveis aos estímulos presentes em cada ponto amostral. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados da aplicação da Matriz de Correlação de Pearson, da Análise de Grupamentos Hierárquicos e da Análise de Componentes Principais. Por último, serão apresentados e discutidos os resultados da aplicação de modelos de regressão linear múltipla aos dados, na tentativa de se obter uma interpretação físico-química para a variação dos resultados ecotoxicológicos obtidos.

O objetivo inicial das amostragens foi a coleta de amostras da água do Rio Toledo em situação de estiagem pelo menos 3 dias antes da data da coleta de forma a representar a qualidade da água sem os interferentes diretos do escoamento superficial. Pode ser observado, que de modo geral, houve pouca influência da chuva na bacia hidrográfica, principalmente, porque estas foram realizadas sem eventos de precipitação. Desse modo, as interferências causadas pelas chuvas não foram detectadas, com algumas exceções que serão observadas no desenvolvimento desta discussão.

O GRÁFICO 1 apresenta a precipitação observada na Região de Toledo - PR, para o período de desenvolvimento deste trabalho.

GRÁFICO 1 - PRECIPITAÇÃO (MM) OBSERVADA DA REGIÃO DE TOLEDO-PR, PARA O PERÍODO DE JUNHO DE 2003 A JUNHO DE 2005. DADOS DO SIMEPAR – PR.



O QUADRO 15 trata-se de um demonstrativo geral da qualidade da água do Rio Toledo, por meio dos indicadores de qualidade Físico-química, bacteriológica e ecotoxicológica, nas três estações estudadas, para os parâmetros que têm padrões estabelecidos na Resolução Conama 357/2005.

Para referenciar as discussões relativas aos aspectos legais, vale ressaltar que o Rio Toledo está enquadrado na classe 2, conforme Portaria Surehma Nº. 010/1991 (SEMA, 1992 p.11). E ainda, conforme a Resolução Conama 357/2005 esta classe de rio pode ter suas águas para os seguintes usos prioritários: abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, proteção das comunidades aquáticas, recreação, irrigação de hortaliças, frutíferas, parques e jardins e aquicultura ou atividade pesqueira.

A partir do QUADRO 15, foi possível verificar que a qualidade da água se degrada de montante para jusante, de acordo com o aumento do caudal do rio, piorando a jusante da cidade de Toledo após o recebimento do impacto das atividades urbanas. Ficou então estabelecido que na estação RT01, 13% das amostras apresentaram algum tipo de violação, na estação RT02 o índice foi de 17% e na estação RT03 foi de 33%.

QUADRO 15 – NÚMERO DE AMOSTRAS AVALIADAS, NÚMERO E PERCENTUAL DE VIOLAÇÕES AOS LIMITES ESTABELECIDOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA OS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS, MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS MEDIDOS NA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, NO PERÍODO DE 06 DE NOVEMBRO DE 2003 A 04 DE JUNHO DE 2005.

| ESTAÇÃO | RT01 | | | RT02 | | | RT03 | | |
|------------------------------|------|----------|----|------|----------|----|------|----------|----|
| PARÂMETRO | Nº | Violação | % | Nº | Violação | % | Nº | Violação | % |
| Cobre | 5 | 4 | 80 | 5 | 3 | 60 | 6 | 3 | 50 |
| Coliformes Totais | 20 | 14 | 70 | 28 | 27 | 96 | 29 | 27 | 93 |
| DBO | 19 | 1 | 5 | 28 | 9 | 32 | 25 | 20 | 80 |
| Fósforo total | 19 | 2 | 11 | 27 | 3 | 11 | 28 | 27 | 96 |
| Nitrato | 18 | 0 | 0 | 26 | 0 | 0 | 27 | 1 | 3 |
| Nitrito | 19 | 0 | 0 | 27 | 0 | 0 | 28 | 2 | 7 |
| Nitrogênio Amoniacal | 18 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 | 26 | 16 | 62 |
| Oxigênio dissolvido | 20 | 0 | 0 | 28 | 0 | 0 | 28 | 3 | 11 |
| pH | 20 | 0 | 0 | 28 | 0 | 0 | 29 | 0 | 0 |
| Sólidos totais | 13 | 0 | 0 | 14 | 0 | 0 | 14 | 0 | 0 |
| Toxicidade aguda D. magna | 20 | 4 | 20 | 28 | 6 | 21 | 28 | 0 | 0 |
| Toxicidade aguda V. fischeri | 18 | 6 | 33 | 26 | 5 | 19 | 28 | 10 | 36 |
| Turbidez | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 | 23 | 1 | 4 |
| Zinco | 6 | 0 | 0 | 6 | 1 | 17 | 6 | 0 | 0 |
| TOTAL | 232 | 31 | 13 | 321 | 54 | 17 | 325 | 108 | 33 |

Nº. - número de amostras; Violações. – Número de violações; % - percentual de amostras fora dos limites.

4.1.1. Cobre e Zinco

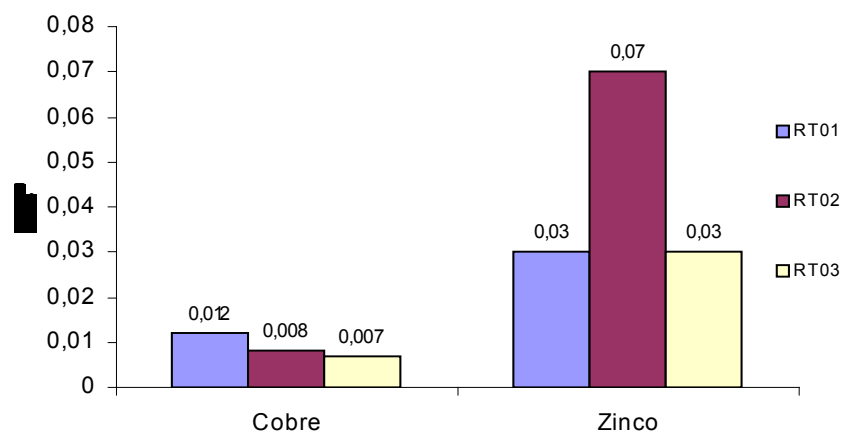
Os resultados médios para o Cobre ultrapassaram o limite de 0,009 mg.L-1 estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005, na estação RT01, onde a média foi de 0,012 mg.L-1. O número de violações diminuiu da situação de montante para jusante (RT01, RT02, RT03) sendo respectivamente 80%, 60% e 50% (QUADRO 15). O número de análises efetuadas foi de 05 amostras no RT01, 05 em RT02 e 06 em RT03. A causa do maior teor deste elemento na cabeceira da bacia hidrográfica (RT01), pode ser devida a grande atividade agropecuária e carreamento de solo, com o qual este elemento atingiu o corpo d'água, onde uma parte deste permaneceu em suspensão.

Altas concentrações de cobre são geralmente relacionadas a fontes antrópicas (CANADÁ, 1999 p.15). O elemento Cobre pode ser introduzido aos solos por meio do uso de resíduos de fontes orgânicas e inorgânicas. Algumas das contribuições de insumos agrícolas na contaminação de solos com Cobre são: lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, calcários, fertilizantes nitrogenados, esterco de modo geral e agrotóxicos (GUILHERME, *et al.* 2005), sendo que este material pode ser carregado para os rios. É altamente tóxico para os peixes (FATMA, 1999, p.48) e para outras formas de vida aquática (BRITISH COLUMBIA, 1998).

Foi possível observar comparando-se os GRÁFICOS 1 e 3, por ocasião de chuvas ocorridas na região no período da segunda campanha nas estações RT03 e RT02, o teor de Cobre detectado ultrapassou o limite da Resolução Conama 357/2005. Da mesma forma, houve um acréscimo de Zinco na estação de coleta RT02 (captação da Sanepar). A baixa influência das chuvas pode ser devida ao pequeno número de amostras coletadas, em situações com precipitação na bacia hidrográfica do Rio Toledo.

Para o Zinco as médias para cada estação não ultrapassaram o limite legal (GRÁFICO 2).

GRÁFICO 2 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE COBRE E ZINCO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02, E RT03 – JUSANTE DA CIDADE DE TOLEDO –PR, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



A prática de adubação de lavoura com dejetos animais pode levar a adição de Cobre e Zinco, e seu uso indiscriminado pode levar ao acúmulo destes elementos no solo, com isto sendo possível a transferência destes para a cadeia alimentar, podendo comprometer a qualidade do solo, água e outros sistemas (MOREIRA *et al.*, 2004) e (SOUZA *et al.*, 2004).

GRÁFICO 3 – TEOR DE COBRE NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (0,009 mg. L⁻¹).

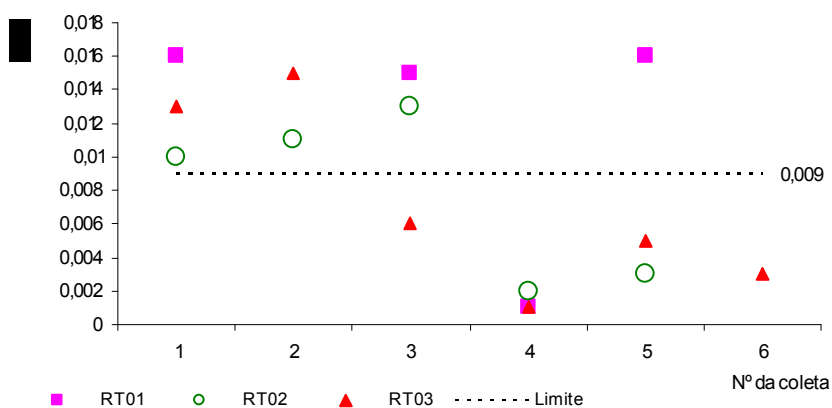
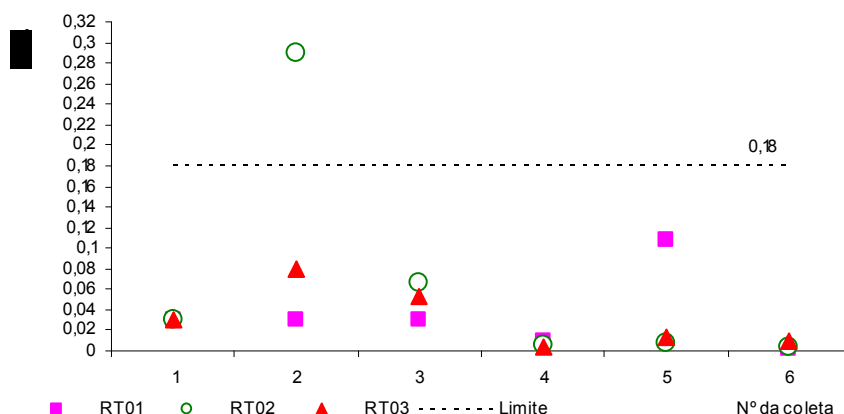


GRÁFICO 4 – TEOR DE ZINCO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (0,18 mg. L⁻¹).



Tanto o elemento Cobre como o Zinco são metais pesados e, portanto conservativos no ambiente. A lixiviação destes provavelmente ocorreu para as áreas mais próximas, chegando até o rio. Uma das razões do teor destes metais ter diminuído na estação RT03, pode ser explicada pela possível complexação que os metais pesados sofrem quando entram em contato com a matéria orgânica presente na água, ou ainda, pela sedimentação do mesmo no leito do rio (CANADÁ, 1999 p. 15 e 65) e (BRITISH COLUMBIA, 1998), ou ainda devido ao aumento do caudal do rio.

4.1.2 Contaminação fecal

Os indicadores de poluição por esgotos com contaminação fecal por meio dos Coliformes Termotolerantes e *Escherichia coli* - quando comparados por meio das médias (GRÁFICO 5), deixou evidente a crescente contaminação desde a região da nascente - RT01 até a estação RT03.

GRÁFICO 5 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE COLIFORMES TERMOTOLERANTES e *Escherichia coli* NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

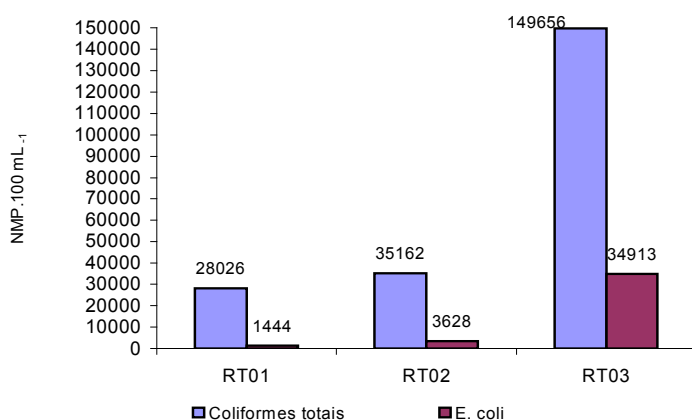
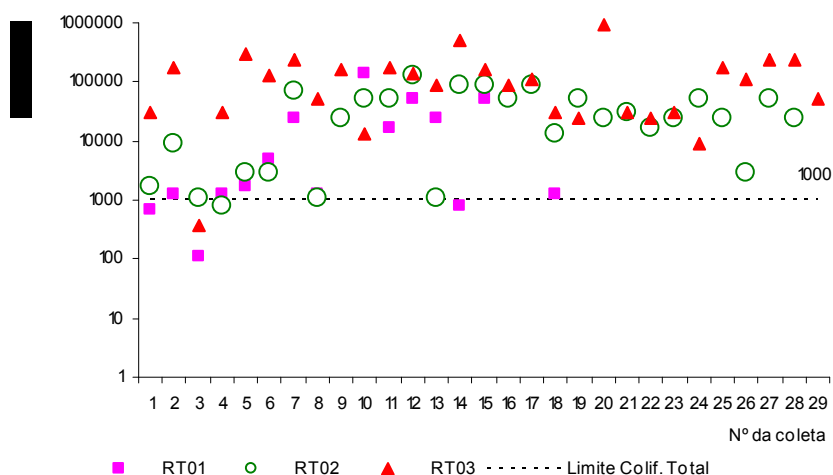


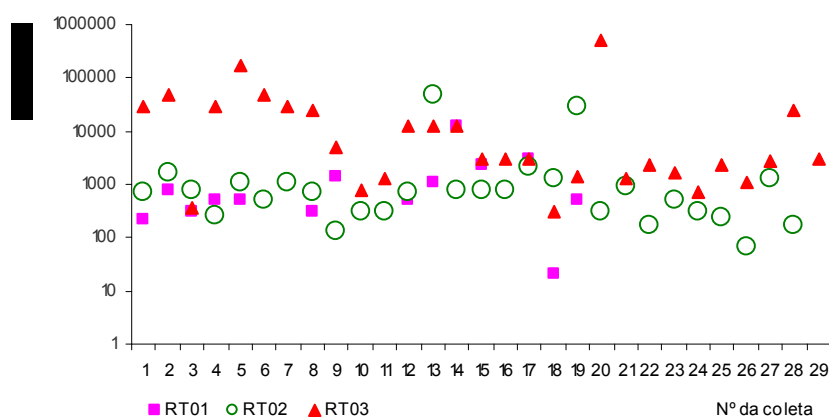
GRÁFICO 6 – NÚMERO MAIS PROVÁVEL DE COLIFORMES TERMOTOLERANTES NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (1000 COLIFORMES /100 ml).



A contaminação fecal das amostras demonstrada pelo indicador de Coliformes Termotolerantes, acima do limite de 1000 /100 ml⁻¹, determinado na Resolução CONAMA 357/2005, foi na direção de montante para jusante, sendo: RT01 – 70% , RT02 – 96% e RT03 – 93% (QUADRO 15), evidenciando a importância da mensuração deste parâmetro na qualidade da água da bacia hidrográfica, que provê uma noção da ordem de grandeza da população bacteriana de um manancial. Neste caso, existiu portanto, em todas as estações, desconformidade com a Resolução CONAMA 357/05 que limita a contaminação dos Coliformes Termotolerantes a 1000 coliformes por 100 ml de amostra (GRÁFICO 6). Sua presença nas águas indica a possibilidade da presença de bactérias patogênicas que podem afetar a saúde humana e de animais.

Por meio dos resultados da contaminação da água por *Escherichia coli*, que são microrganismos típicos da flora intestinal de animais de sangue quente, ficou evidente a contaminação do Rio Toledo com organismos patogênicos, que podem causar enfermidades de veiculação hídrica (GRÁFICO 7).

GRÁFICO 7 – NÚMERO MAIS PROVÁVEL (NMP) DE *Escherichia coli* NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



4.1.3 Condutividade Elétrica, DBO e DQO.

A média e os resultados de Condutividade (GRÁFICO 8 e 9), médias da Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO e Demanda Química de Oxigênio – DQO (GRÁFICO 10),

demonstram a crescente presença de matéria orgânica e inorgânica oxidável, respectivamente, na transição da área rural (RT01 e RT02) para a área urbana, sendo que a média da DBO ficou acima dos 5 mg.L^{-1} , previsto para os limites da Classe 2 da Resolução CONAMA 357/05.

GRÁFICO 8 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA ($\mu\text{S/cm}$), NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

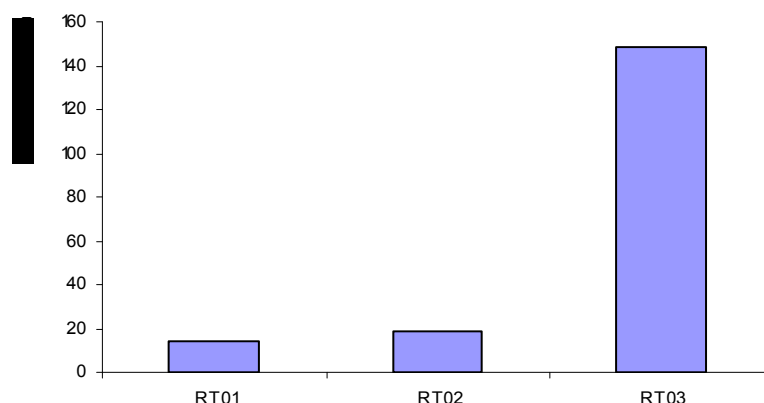
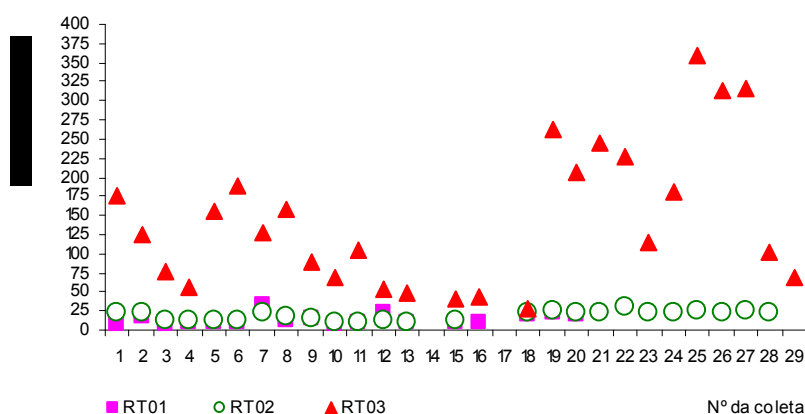


GRÁFICO 9 – CONDUTIVIDADE NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

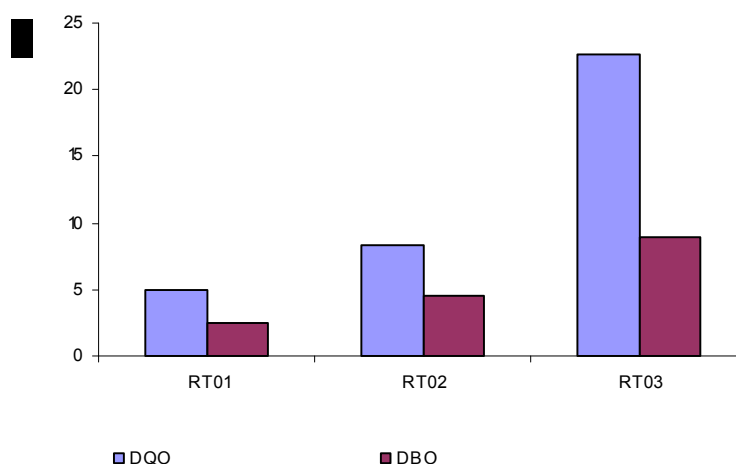


A Condutividade medida é originada pela presença de sais dissolvidos na forma de íons dissociados eletroliticamente. Altas cargas de sais na água têm a manifestação de seus efeitos negativos principalmente em períodos de baixa vazão. Assim, podem afetar as comunidades ecológicas, pois cada biocenose é composta de organismos com regulações fisiológicas diferentes que podem ser dependentes do teor destes sais (FATMA, 1998, p. 21). De acordo com CANADÁ (1998) e CANADÁ (1994 p.21), a importância deste indicador está na possível correlação que esta medida tem com a presença de sólidos dissolvidos na água.

Tanto a chuva, que provoca o carreamento de substâncias inorgânicas, e a estiagem pela pouca diluição de lançamentos, podem ter provocado o aumento da Condutividade elétrica na água, cujos resultados são comparáveis ao teor de matéria orgânica oxidável (expressa pela DBO – GRÁFICO 11) e teor de matéria inorgânica oxidável (DQO) (GRÁFICO 12), que é situação característica da presença de lançamentos de esgotos.

O indicador Condutividade elétrica não possui limite legal estabelecido.

GRÁFICO 10 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE DBO (mg.L^{-1}) e DQO (mg.L^{-1}) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



Os resultados de DBO, cujo limite estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005 é de 5 mg.L^{-1} , foram mantidos dentro do limite aceitável na estação RT01, com apenas uma violação durante o período. A estação RT02 – captação da SANEPAR, apresentou 9 violações (32%) e a RT03 20 (violação em 80%), demonstrando que na estiagem o maior comprometimento da qualidade da água na Bacia hidrográfica é crescente de montante (nascente) para jusante (QUADRO 15 e GRÁFICO 11), o que pode ser causado também por maior aporte de efluentes. A mesma tendência é observada nos resultados de DQO (GRÁFICO 12). Os aumentos observados em termos de DBO_5 , provavelmente foram provocados por despejos de origem orgânica. A presença de altos teores de matéria orgânica, pode induzir à completa extinção do Oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática (CETESB, 2005).

O indicador DQO não possui limite estabelecido na legislação. Mas, de acordo com MCNEELY et al.(1979, p.44), os corpos hídricos com DQO alta podem apresentar déficit de

Oxigênio para os organismos aquáticos. O aumento da concentração de DQO num corpo de água se deve principalmente a despejos de origem industrial ou não, com materiais orgânicos redutores presentes na água.

GRÁFICO 11 - DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO – DBO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (5 mg.L⁻¹).

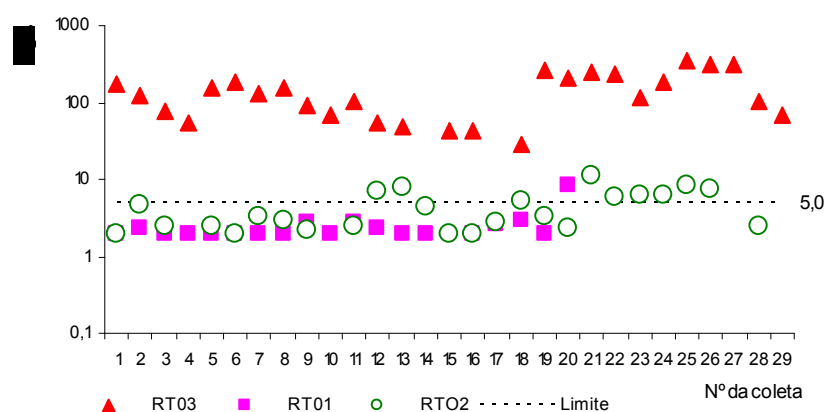
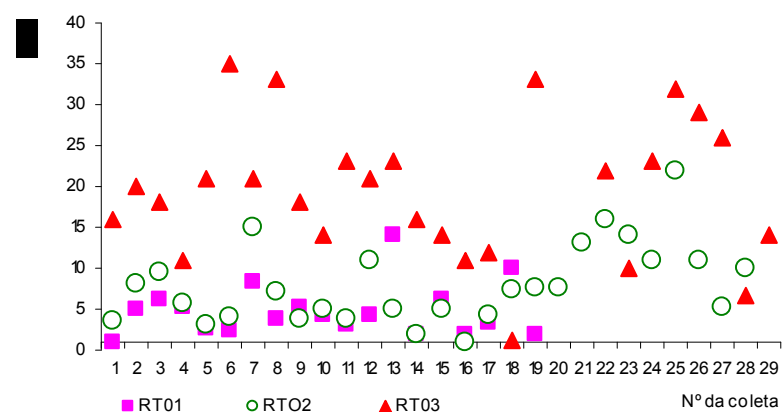


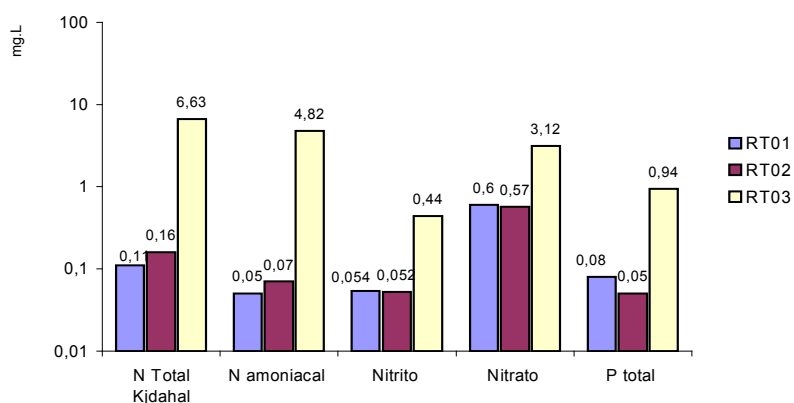
GRÁFICO 12 –DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO (mg.L⁻¹) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005



4.1.4 Série de nutrientes

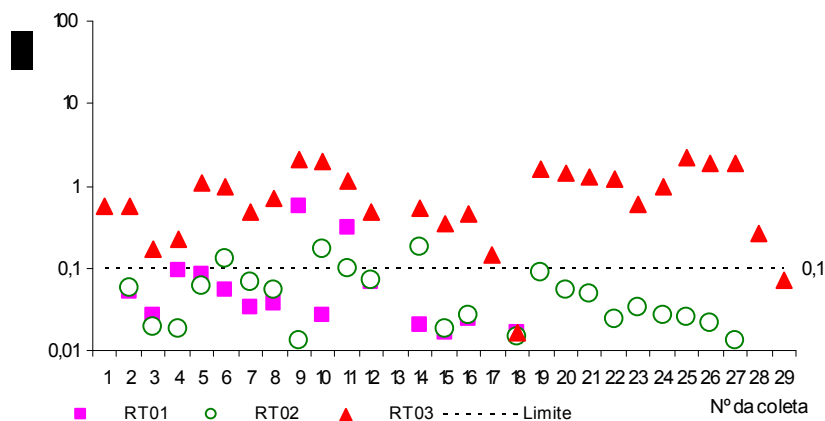
As médias dos parâmetros representativos da série de nutrientes (Nitrogênio Total Kjeldhal, Nitrogênio Amoniacal, Nitrito, Nitrato e Fósforo) demonstram maior concentração destes elementos à jusante da cidade de Toledo - RT03, sendo que apenas a média para os valores de Fósforo ultrapassou o limite de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ estabelecido na Resolução CONAMA 357/05. Estes resultados indicam que a maior parte do Fósforo presente na água provém da influência urbana, configurando a contaminação agrícola como pouco significativa (QUADRO 15 e GRÁFICOS 13 e 14).

GRÁFICO 13 NITROGÊNIO TOTAL KEJDHAL, NITROGÊNIO AMONIAICAL, NITRITO, NITRATO E FOSFORO TOTAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



Foi observado um aumento crescente de violações do limite máximo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005 para Fósforo, ocorreu de montante (RT01) para jusante. Este indicador foi ultrapassado duas vezes na estação RT01 (11% das amostras), três vezes em RT02 (11%) e 27 vezes na estação RT03 (96%), indicando que a contaminação por este nutriente é eminentemente urbana. (QUADRO 15 e GRÁFICO 14).

GRÁFICO 14 – TEORES DE FÓSFORO TOTAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$).



Para o Nitrato, foi possível observar que não houve violações do limite de 10 mg.L^{-1} , estabelecido na Resolução Conama 357/2005, nas estações localizadas na área rural da bacia hidrográfica (RT01 e RT02). Foi evidenciado, no entanto, aumento do teor deste composto à jusante da cidade de Toledo (RT03) (GRÁFICO 15).

No caso do Nitrito ocorreram 2 violações (7 % das amostras) em RT03, à jusante da cidade. (QUADRO 15, GRÁFICO 16).

GRÁFICO 15 – TEORES DE NITRATO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (10 mg.L^{-1}).

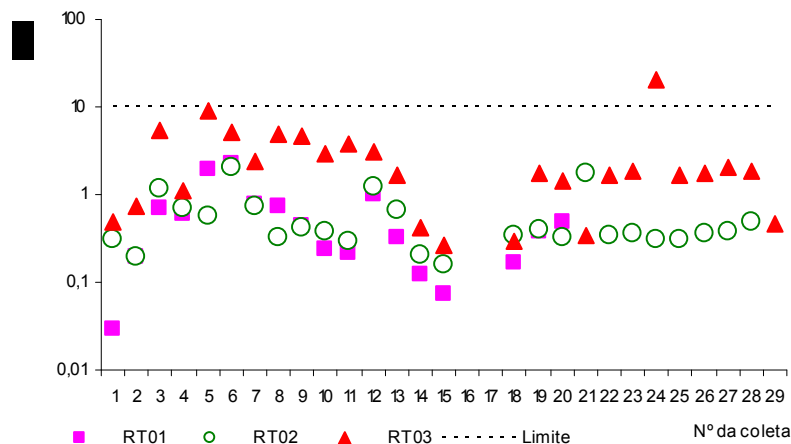
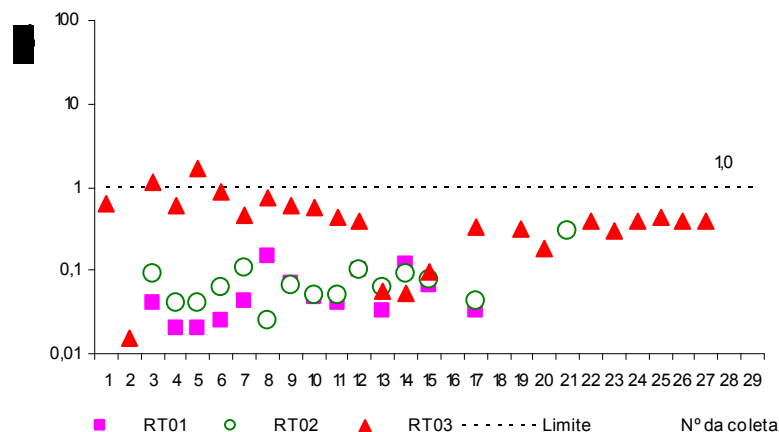


GRÁFICO 16 – TEORES DE NITRITO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (0,1 mg.L⁻¹).



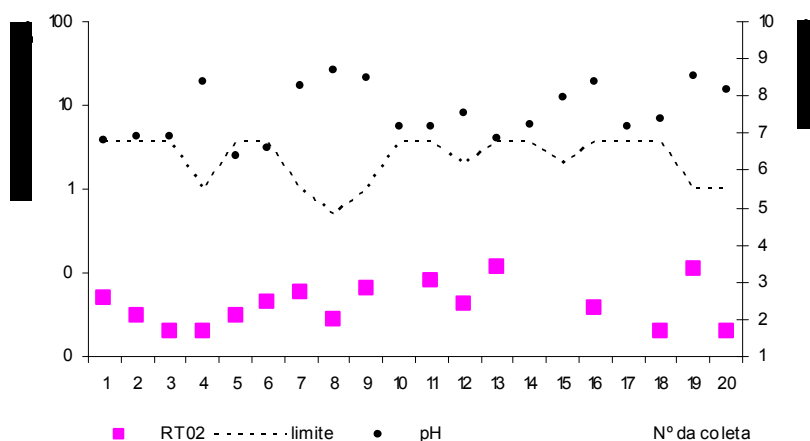
Relativamente às formas de Nitrogênio avaliadas foi possível determinar que a água da estação situada à jusante da cidade de Toledo apresentou teores mais altos de Nitrito (GRÁFICO 16), motivo pelo qual pode-se inferir que provavelmente exista um processo de nitrificação no local. Este composto normalmente aparece na água em uma fase intermediária natural do ciclo do Nitrogênio, na oxidação microbiana do Nitrato. O Nitrito uma vez formado, é imediatamente oxidado para a forma de Nitrato (nitrificação), ou, reduzido para a forma de Nitrogênio gás (desnitrificação). Em casos de aumentos drásticos de amoníaco ionizado (NH_4^+) e/ou valores elevados de pH e Temperatura, a nitrificação pode ocorrer mais rapidamente originando o NH_3 , tóxico para peixes. A toxicidade do Nitrito diminui com o aumento do pH.

Também o Nitrato apresentou-se mais concentrado à jusante da cidade, mesmo que na maior parte do tempo, esteve abaixo do limite legal (GRÁFICO 15). Nos corpos de água, o Nitrato está geralmente presente em concentrações moderadas como metabólito natural do processo de nitrificação (conversão da Amônia ou Nitrito para Nitrato). Quantidades excessivas podem resultar na proliferação em massa de fitoplâncton e macrófitas aquáticas, principalmente em rios de baixa velocidade de vazão e lagos. As principais fontes de poluição por Nitrato são os adubos de solo, esgotos sanitários humanos e animais, e ainda a deposição atmosférica (FATMA, 1999 p. 32; BRITISH COLUMBIA, 1998; MCNEELY *et al.*, 1979, p.28).

Comparando-se os resultados obtidos com os limites de Nitrogênio Amoniacal relacionados ao pH das amostras, foi observado que não houve violações dos limites para o parâmetro, nas estações situadas na porção rural da bacia hidrográfica (RT01 e RT02) –

GRÁFICO 17 e 18. Na estação RT03, GRÁFICO 19 e QUADRO 15, ocorreu 62% de violação aos limites máximos estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 (GRÁFICO 19).

GRÁFICO 17– TEORES DE NITROGÊNIO AMONIAICAL NA ESTAÇÃO DE COLETA RT01, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM OS DIFERENTES LIMITES DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA AS MEDIDAS DE pH OBSERVADAS.

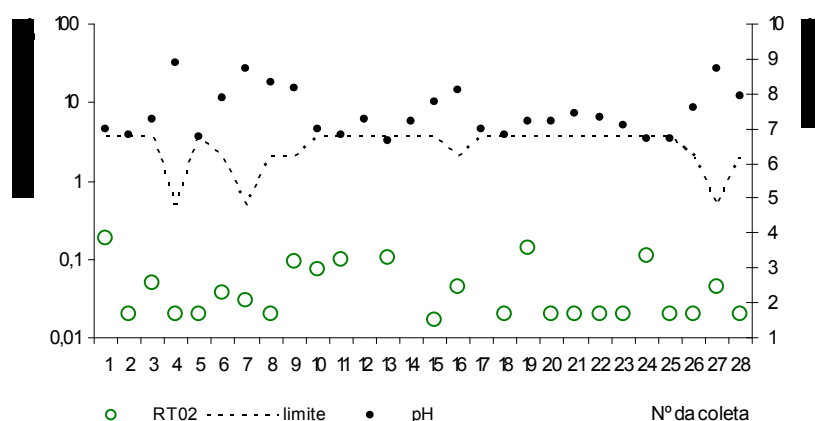


O Nitrogênio Amôniaical é um nutriente presente na água na forma de cátion amônio (NH_4^+). O amônio é liberado continuamente na água através da decomposição das substâncias nitrogenadas (proteínas, aminoácidos e uréia). Em ambiente anaeróbico o amônio pode surgir pela redução do Nitrato (amonificação do Nitrato). Via de regra, o Nitrogênio Amôniaical, nas águas é oxidado por microrganismos nitrificantes, via Nitrito, para o Nitrato, o que pode significar sobrecarga para o equilíbrio do Oxigênio no corpo hídrico. Está relacionado com o Amoníaco tóxico (NH_3). Favorece a eutrofização através de sua transformação em Nitrato. Em situações com valores de pH acima de 7,0 e Temperatura crescente, o Amoníaco se faz presente e é altamente tóxico para peixes. Quando analisado, o amoníaco ionizado (NH_4^+) inclui o Amoníaco não ionizado (NH_3) (FATMA, 1999, p.28). Fatores como pH e Temperatura, presença de outros poluentes, concentração de Oxigênio dissolvido, Cálcio e Alcalinidade influenciam na toxicidade da Amônia. A toxicidade da mistura de Amônia com outros elementos tóxicos é geralmente sinérgica (Cobre, Zinco, Fenol, Cianeto) (CANADÁ, 1999, p.78).

Relativamente à Amônia, sua toxicidade é fortemente influenciada pelo pH. Este influencia o equilíbrio entre a Amônia não ionizada (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+). Como a forma de Amônia não ionizada (NH_3), é muito mais tóxica que o íon amônio, a Amônia total tende ser mais tóxica em pH elevado (pH baixo favorece a formação de NH_3). Em pH básico, muitos

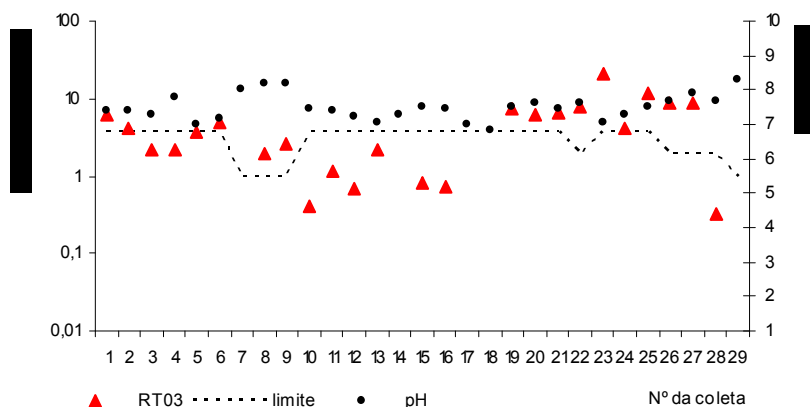
metais formam hidróxidos e carbonatos que são relativamente insolúveis e usualmente precipitáveis. A acidificação altera as superfícies de cargas e forças atrativas destes hidróxidos, e resulta na dessorção destes metais. Como o processo de adsorção pode ser reversível, existe a preocupação sobre o efeito potencial que existe na acidificação do meio em termos de desprendimento de metais agregados ao sedimento (CANADÁ, 1999, p.70). CANADÁ (1994, p.21). Assim, recomenda-se que os efluentes não devam causar no corpo receptor oscilação maior do que 0,5 unidades de pH para não afetar a vida aquática.

GRÁFICO 18 – TEORES DE NITROGÊNIO AMONIAICAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT02, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM OS DIFERENTES LIMITES DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA AS MEDIDAS DE pH OBSERVADAS.



Os resultados demonstrados nos GRAFICOS 17, 18 e 19, demonstram que, em situação de estiagem, a estação de coleta situada à jusante da cidade (RT03) manifesta a presença do Nitrogênio Amôniaical mais intensamente que as estações localizadas na área rural (RT01 e RT02). Com esta forma, a Amônia representa a forma primária do Nitrogênio, pode-se então inferir que esta contaminação é proveniente de fezes "*in natura*" ou de esgotos em fase de tratamento primário, pois esta forma de Nitrogênio é um dos produtos da degradação dos compostos nitrogenados componentes das proteínas e aminoácidos presentes em fezes ou tecidos que contém proteínas frescas.

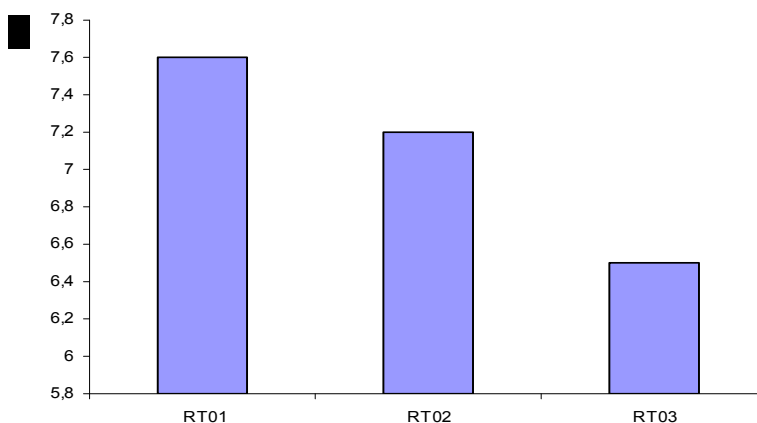
GRÁFICO 19 – TEORES DE NITROGÊNIO AMONÍACAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM OS DIFERENTES LIMITES DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA AS MEDIDAS DE pH OBSERVADAS.



4.1.5 Oxigênio Dissolvido e pH

Os resultados para os indicadores Oxigênio dissolvido e pH apresentaram-se na média para a Bacia hidrográfica dentro dos limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 para a Classe2 (GRÁFICOS 20 e 21).

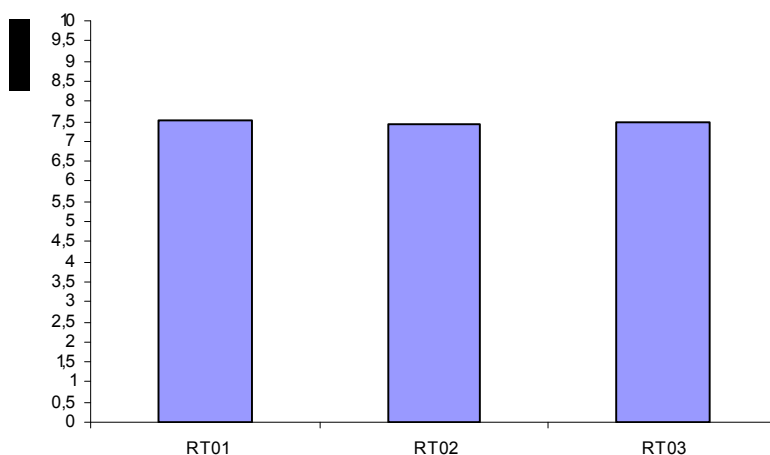
GRÁFICO 20 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO – OD, DETERMINADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



Houve decréscimo do teor de Oxigênio dissolvido no sentido de montante para jusante (RT01 para RT03), que é coerente com as situações encontradas na bacia para os contaminantes relacionados com a presença de matéria orgânica (DBO, DQO, Condutividade, Nitrogênio Amoniacal, Sólidos, Nitrito e Nitrato).

Para o pH, não houve violação dos limites máximo e mínimo, permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 (GRÁFICO 22).

GRÁFICO 21 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS DE pH (UNIDADES)
DETERMINADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO
PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



As alterações de pH em um corpo hídrico influenciam nos processos biológicos (fotossíntese e respiração). A aeração (teor de Oxigênio dissolvido) altera o pH pela variação de Dióxido de Carbono. MCNEELY *et al.*, 1979, p.44). Os lançamentos de efluentes nos corpos d'água, provocam a transformação microbiana da matéria orgânica, e os poluentes atmosféricos (chuva ácida) também contribuem para a modificação do pH. Violações demoradas dos valores de pH naturais de um corpo hídrico ou fortes oscilações de pH em curto prazo resultam na inibição dos processos metabólicos, na redução de espécies de organismos ou no poder de autodepuração. O valor de pH tem processo decisivo na biodisponibilidade das substâncias, principalmente metais (FATMA, 1999, p.19).

De acordo com BRITISH COLUMBIA (1998), valores de pH básicos tendem a solubilizar a Amônia na água, metais pesados e outros sais e precipitar sais de carbonato. Níveis baixos de pH interferem, aumentando as concentrações de dióxido de carbono e ácido

carbônico. Os efeitos letais para a vida aquática ocorrem abaixo de pH 4,5 e acima de pH 9,5.

GRÁFICO 22 – VALORES DE pH DETERMINADOS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (6,0 a 9,0 UNIDADES DE pH).

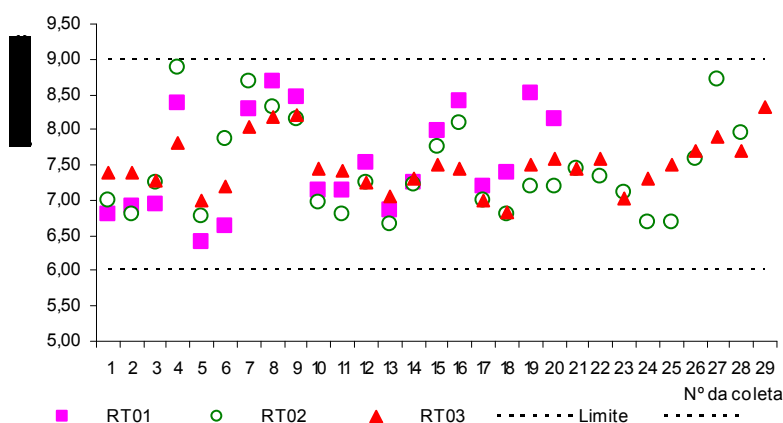
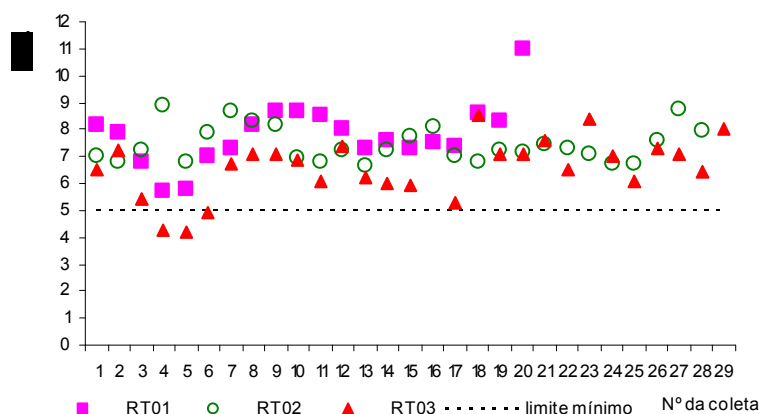


GRÁFICO 23 – TEORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 – NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE MÍNIMO DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (5,0 mg.L⁻¹).



Baixas concentrações de Oxigênio (<5,0 mg.L⁻¹) indicam processos de consumo através de substâncias orgânicas ou inorgânicas lançadas na água. Saturações de Oxigênio na água (maior do que 100%) podem ser resultados de alta atividade biológica (fotossíntese e respiração) indicando processos de eutrofização (FATMA, 1999 p.22-24). Este fenômeno ocorre em águas onde a decomposição dos compostos orgânicos lançados leva à liberação de sais minerais no meio, especialmente os de Nitrogênio e Fósforo, que são utilizados como nutrientes

pelas algas. A contribuição fotossintética de Oxigênio só é expressiva após grande parte da atividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica ter ocorrido, bem como após ter se desenvolvido os protozoários que além de decompositores, consomem bactérias, clarificando as águas e permitindo a penetração de luz. Este efeito pode "mascarar" a avaliação do grau de poluição de uma água, quando se toma por base apenas a concentração de Oxigênio dissolvido. Sob este aspecto, águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de Oxigênio dissolvido (devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos), enquanto que as águas limpas apresentam concentrações de Oxigênio dissolvido elevadas, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação. No entanto, a água eutrofizada pode apresentar concentrações de Oxigênio bem superiores a 10 mg.L^{-1} , mesmo em Temperaturas superiores a 20°C , caracterizando uma situação de super saturação (CETESB, 2005). De acordo com BRITISH COLUMBIA (1998) as fontes antrópicas que causam decréscimo de Oxigênio são: desflorestamento, efluentes industriais, agricultura, efluentes de esgotos domésticos e estações de tratamento, outros efluentes industriais e alagamentos (lagos).

4.1.6 Sólidos e Turbidez

As médias dos resultados dos indicadores da presença de partículas sólidas, representados pela Turbidez, Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos e Sólidos Totais Voláteis demonstram maior concentração destes elementos à jusante da cidade de Toledo (RT03) (GRÁFICO 24a e 24b). A média dos parâmetros Turbidez e Sólidos totais não ultrapassaram os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 de 100 NTU e 500 mg.L^{-1} respectivamente (QUADRO 15).

A concentração de sólidos e a turbidez nas três estações ultrapassou os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 uma vez apenas em RT03, ficou evidente o aumento ligeiro da quantidade destas partículas à jusante da cidade de Toledo (RT03), conforme QUADRO 15 e GRÁFICO 25 e 26.

GRÁFICO 24a – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTAIS – ST, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS – STF, SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS-STV (mg/L^{-1}) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

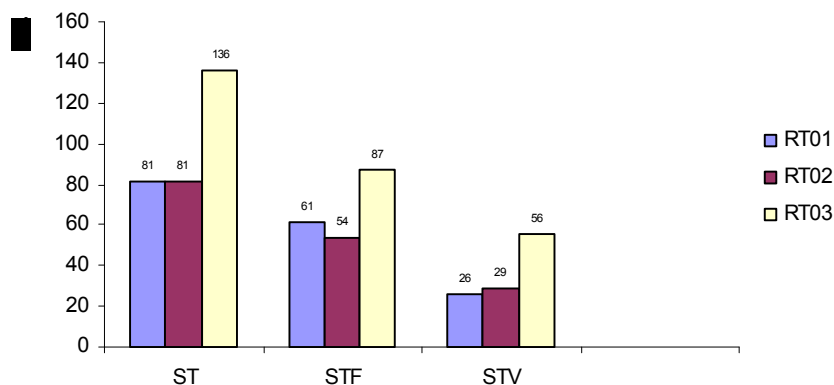
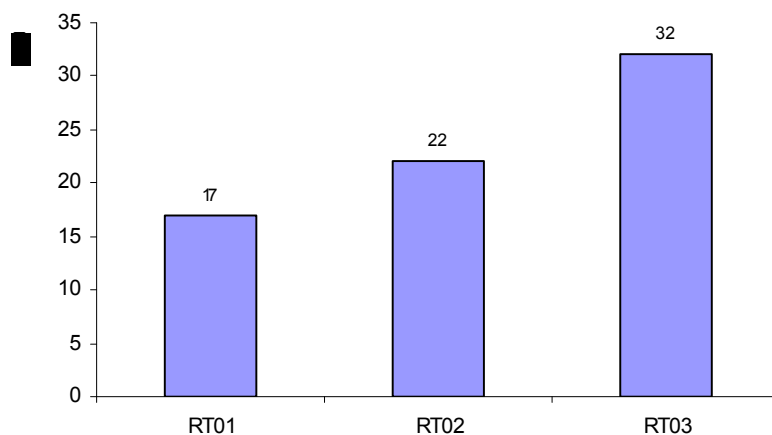


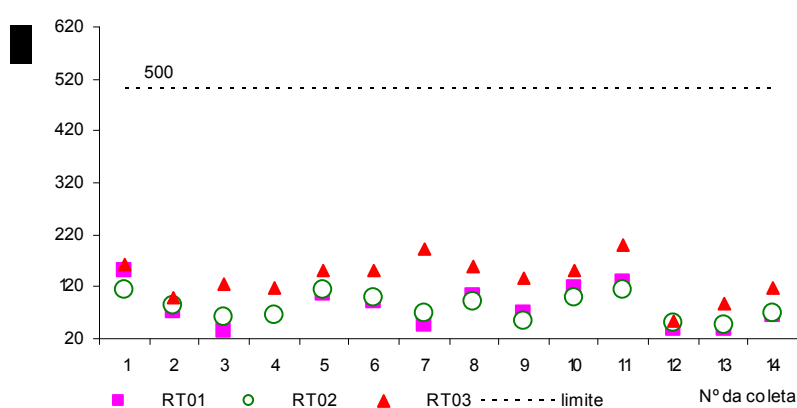
GRÁFICO 24b – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA TURBIDEZ (NTU) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



A detecção de Sólidos Suspensos ou Dissolvidos indica a possibilidade de turvação da água com o impedimento da penetração da luz, influenciando todo o processo biótico. As razões para o aumento da carga de sólidos em um corpo de água são em primeiro lugar os processos erosivos que ocorrem na bacia hidrográfica, e também os lançamentos de estações de tratamento de efluentes, descargas de galerias pluviais, dentre outras. Em Bacias hidrográficas com atividade agrícola, a possibilidade do aumento da descarga de sólidos na água é muito aumentada, mas pode ser sazonal, e ser causada pela deposição de dejetos

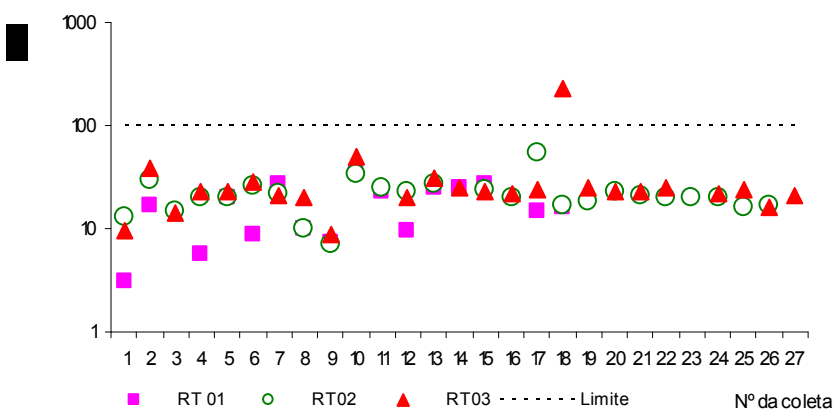
orgânicos e práticas agrícolas que fazem a exposição excessiva do solo, o que pode ser amenizado com as práticas adequadas de conservação dos solos. Em bacias hidrográficas de pequeno porte, como no caso do Rio Toledo, as enxurradas com carreamento de sólidos são eventos rápidos, cujo efeito no rio não pode ser evidenciado com amostragens pontuais, e em época de estiagem como no presente trabalho.

GRÁFICO 25 – TEORES DE SÓLIDOS TOTAIS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (500 mg.L⁻¹).



Para o indicador de Turbidez, foi possível observar que não houve violações do limite de 100 NTU, estabelecido na Resolução Conama 357/2005, nas estações localizadas na área rural da bacia hidrográfica (RT01 e RT02).

GRÁFICO 26 - TURBIDEZ (NTU) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005 E COMPARAÇÃO COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 (100 NTU).



4.1.7 Toxicidade aguda para *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*

As médias dos resultados dos testes de toxicidade aguda com os organismos *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*, demonstrativos do efeito da presença de substâncias tóxicas ativas sobre a fauna aquática, demonstraram efeitos tóxicos intermitentes em todas as estações para os dois organismos–teste utilizados (QUADRO 15 e GRÁFICOS 27, 28 e 29).

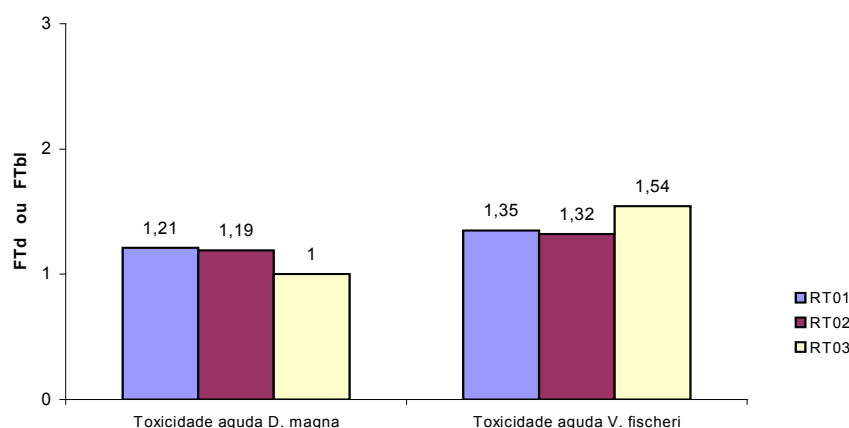
Embora as correlações estatísticas entre a toxicidade aguda para *V. fischeri* e *D. magna* e teor de Nitrogênio Amoniacal não tenham sido evidenciadas, é possível observar nos gráficos referentes a estes indicadores respectivamente, que por tres eventos houve coincidência entre a extrapolação do limite legal (10 mg.L^{-1}), e a detecção da toxicidade para *V. fischeri* em RT 03 (GRÁFICOS 19 e 29).

Ocorreram violações dos limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 que é de ausência de toxicidade crônica em todas as estações estudadas. Neste estudo foi detectada a toxicidade aguda, o que é pior, pois significa a detecção de efeitos de substâncias que causam a morte de organismos. Na estação RT01, 20% das amostras foram tóxicas para *Daphnia magna* e 33% para *Vibrio fischeri*. Na estação RT02, houve um decréscimo, sendo 21% e 19% para *D. magna* e *V. fischeri* respectivamente. Na estação RT03 nenhuma amostra apresentou toxicidade para *D. magna* e 36% destas apresentarem efeito para *V. fischeri*. Neste caso, ficou evidenciado que a bactéria luminescente *V. fischeri* foi o organismo mais sensível, importância de se utilizar neste tipo de estudo organismos de níveis tróficos diferentes (QUADRO 15).

Para a estação localizada à jusante da cidade de Toledo (RT03), é possível inferir que a presença de matéria orgânica na água pode ter capacidade de reter as substâncias tóxicas tornando-as pouco biodisponíveis para a *Daphnia magna* diminuindo os eventos de efeitos tóxicos agudos. Os organismos do gênero *Daphnia*, alimentam-se por filtração, e a absorção de substâncias tóxicas se dá por meio do trato digestivo e, de modo geral o trato digestivo é considerado como barreira para a absorção das substâncias tóxicas. Já a bactéria luminescente *V. fischeri*, que faz as trocas com o meio diretamente através da membrana celular, tem exposição direta às possíveis substâncias tóxicas presentes por meio desta estrutura. Assim, componentes xenobióticos, podem alterar a configuração bioquímica dos receptores de membrana, causando desequilíbrio energético nas células que param de produzir

luminescência, indicador medido durante o teste. Assim, este organismo pode responder com maior sensibilidade. Dentre os elementos pesquisados neste estudo, não foi possível correlacionar diretamente o teor das substâncias pesquisadas com os efeitos tóxicos detectados. Como o efeito tóxico observado para as bactérias luminescentes foi maior à jusante da cidade onde há a presença de esgotos domésticos, seria importante desenvolver pesquisas para verificar a correlação destes com a presença de substâncias surfactantes e desinfetantes.

GRÁFICO 27 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA A TOXICIDADE AGUDA PARA *Daphnia magna* (FTd) E *Vibrio fischeri* (FTbl) NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

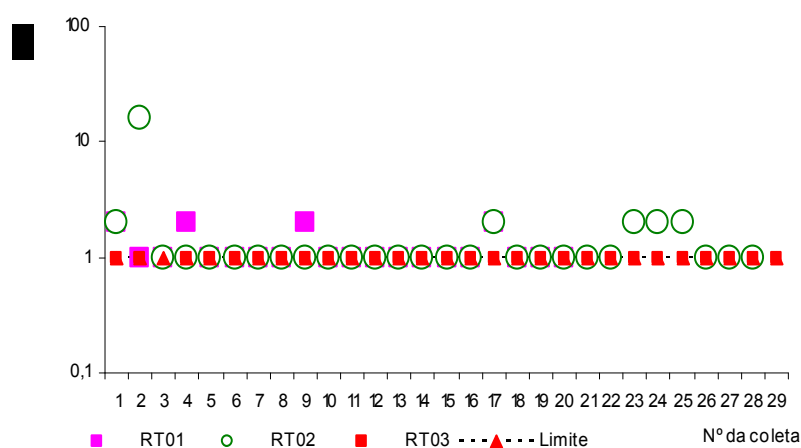


KNIE e LOPES (2004, p.256) defendem tese da inexistência de correlação entre a detecção de efeitos tóxicos e Demanda Química de Oxigênio – DQO, onde em sistemas de tratamento de efluentes com redução de DQO aceitáveis, os efluentes ainda apresentavam elevada toxicidade. Com isso, os autores citados afirmam: “ a prática bastante comum de comprovar a qualidade de efluentes somente com DQO e em outros parâmetros químicos é inadmissível, pois o bom ou mau estado do efluente, não é definido apenas pela concentração de compostos químicos, mas essencialmente pelos efeitos causados por eles”.

KNIE e LOPES (2004, p.256) em estudo no Rio Cachoeira, em Joinville – SC, que recebe emissões de esgotos domésticos e efluentes industriais, houve a evidência de que todo o curso do corpo hídrico apresentava toxicidade aguda para *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. Quando as variâncias destes resultados são comparadas, por meio do Teste F, para os resultados dos testes com *D. magna*, verificou-se que não houve diferença significativa entre os

resultados das estações RT01 e RT02, sendo que estas estações apresentaram resultados significativamente diferentes, quando comparadas com a estação RT03. Os testes *com V. fischeri* evidenciaram diferença significativa entre as estações RT01 / RT02 e RT02 / RT03. (TABELA 3).

GRÁFICO 28 – TOXICIDADE AGUDA PARA *Daphnia magna* – FTd, NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

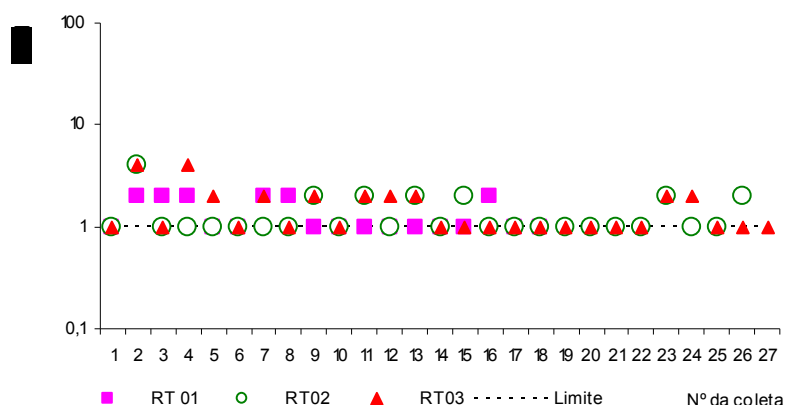


O resultado esperado no presente estudo, seria que em todas as estações monitoradas não houvesse detecção de efeito tóxico a nenhum organismo-teste. Ressalta-se, que neste caso a média não é a melhor ferramenta de avaliação dos resultados, pois resultados de testes de toxicidade são auto-explicativos, uma vez que a ocorrência de efeitos tóxicos muito raramente pode ser correlacionada com a presença apenas de uma ou outra substância. Estes efeitos podem ser advindos de fontes diversas como: medicamentos utilizados na atividade pecuária, descargas de Amônia, agrotóxicos autorizados ou não, pequenos derrames de combustíveis, entre outros, cuja presença em níveis tóxicos não foi possível comprovar neste estudo, ou ainda do efeito sinérgico ou antagônico destes fator. Esta situação é justificada pela impossibilidade da determinação química e quantitativa dos efeitos sinérgicos das substâncias. Assim o teor de uma determinada substância, muitas vezes, não se correlaciona com os efeitos das mesmas, sobre os organismos. Concluindo, pode-se afirmar que detecção de efeito tóxico agudo de forma repetida representa a existência de substâncias tóxicas para organismos aquáticos no corpo hídrico estudado.

A importância da avaliação da toxicidade está na possibilidade da detecção do efeitos

tóxicos agudos ou crônicos produzidos por substâncias químicas, através de ensaios com organismos vivos. A análise ecotoxicológica tem por finalidade saber se, e em qual grandeza, as substâncias químicas, isoladas ou em forma de mistura, presentes no ambiente avaliado, são nocivas, e como e onde manifestam seus efeitos. Isto se justifica em virtude do quase infinito número e tipologias de substâncias químicas existentes no ambiente, de modo que mesmo os laboratórios mais modernos, não possuem condições analíticas para a detecção das mesmas. Estes quando muito, determinam no máximo 300 substâncias isoladas. Os parâmetros de soma como no caso da DQO (substâncias orgânicas e inorgânicas oxidáveis), DBO (matéria orgânica oxidável), contribuem para a qualificação dos corpos hídricos de forma restrita, por abrangerem um número restrito de compostos com comportamento e características químicas semelhantes (KNIE e LOPES, 2004, p.16).

GRÁFICO 29 - TOXICIDADE AGUDA PARA *Vibrio fischeri* - FTbI NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03 NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



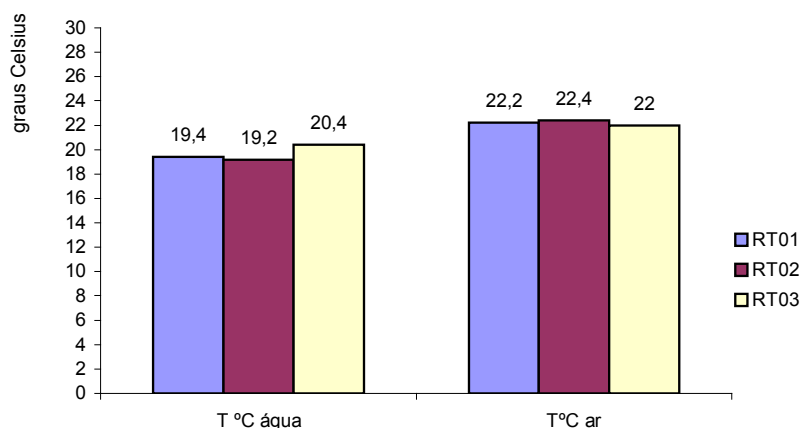
4.1.8 Temperatura

As médias dos resultados da Temperatura acusaram ligeiro aumento da Temperatura da água à jusante da cidade de Toledo (GRÁFICO 30).

No caso deste indicador, o horário de coleta não foi uniformizado, este fator pode ter influenciado os resultados significativamente uma vez que dependendo da hora do dia a Temperatura ambiente é maior e consequentemente a Temperatura da água pode também ser

alterada.

GRÁFICO 30 – MÉDIAS ARITMÉTICAS DOS RESULTADOS PARA A TEMPERATURA NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01, RT02 E RT03, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.



Em água doce com a pressão atmosférica normal o aumento da Temperatura diminui as concentrações de saturação de Oxigênio. O efeito físico-químico a elevação da Temperatura provoca aumento da concentração do Amoníaco livre, que é tóxico para peixes (NH_3), com evasão de substâncias tóxicas voláteis, e aumento da velocidade de reação dos processos químicos e bioquímicos aeróbios e anaeróbios, e aumento da atividade metabólica dos organismos aquáticos (FATMA,1998, p.16; MCNEELY *et al.*, 1979, p.58; CANADÁ, 1994, p.23-25).

4.2 ANÁLISE MULTIVARIADA

Com o uso da análise multivariada aplicada sobre os resultados obtidos nas estações de coleta RT01, RT02 e RT03 para as análises físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas foi possível gerar as Componentes Principais 1 (CP1) e Componentes Principais 2 (CP2), conforme a TABELA 1, havendo a redução de 16 para 6 parâmetros com importância comprovada no monitoramento da bacia hidrográfica, dentre os analisados. Os números mencionados na TABELA 1, são adimensionais. As componentes principais procuram definir as combinações lineares das variáveis (ex. y_1 , y_2 e x_1 , x_2) de modo que cada

combinação explique o máximo da variância e seja linearmente independente entre si.

A componente principal 1 (CP1) evidenciou que 98% da variação da matriz de resultados pode ser explicado através das seis variáveis: Coliformes Termotolerantes, *Escherichia coli*, Condutividade, DQO, Nitrogênio Total (Kejldahal) e Turbidez. A componente principal 2 (CP2) é residual explicando apenas 2% da variação.

TABELA 1 - COMPONENTES PRINCIPAIS, FORMADOS A PARTIR DOS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS, MICROBIOLÓGICOS E ECOTOXICOLÓGICOS MEDIDOS NA BACIA DO RIO TOLEDO – PARANÁ, NO PERÍODO DE 06 DE NOVEMBRO DE 2003 A 04 DE JUNHO DE 2005.

| Parâmetro | Componente principal | |
|--|----------------------|-----------|
| | CP1 | CP2 |
| Coliformes Termotolerantes | 0.88054 | 0.47398 |
| <i>Escherichia coli</i> | 0.47398 | - 0.88054 |
| Condutividade | 0.00018 | 0.00007 |
| DQO –Demanda Química de Oxigênio | 0.00007 | - 0.00007 |
| Nitrogênio Total Kjeldhal | 0.00001 | 0.00001 |
| Turbidez | 0.00001 | - 0.00002 |
| Temperatura água | 0.00000 | - 0.00003 |
| Temperatura do ar | 0.00000 | - 0.00005 |
| Fósforo total | 0.00000 | 0.00001 |
| Nitrato | 0.00000 | - 0.00001 |
| Nitrito | 0.00000 | 0.00000 |
| Nitrogênio Amoniacal | 0.00000 | -0.00002 |
| Oxigênio dissolvido | 0.00000 | 0.00001 |
| pH | 0.00000 | 0.00000 |
| Toxicidade aguda para o microcrustáceos D. magna | 0.00000 | 0.00000 |
| Toxicidade aguda bactéria luminescente V. fischeri | 0.00000 | 0.00000 |
| % de variação dos dados explicados | 98% | 2% |

Neste caso, os parâmetros medidos, que se destacaram como sendo representativos para o sistema, são típicos de corpos de água poluídos por esgotos domésticos, caracterizando a porção urbana da Bacia (RT03), não sendo representativos para a poluição da área rural da mesma (RT01 e RT02)

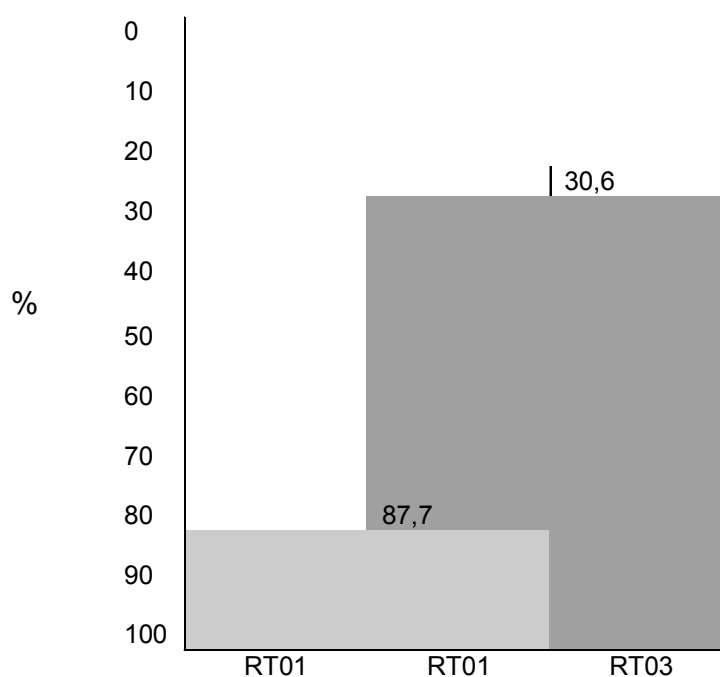
A análise multivariada por agrupamentos hierárquicos, é utilizada para agrupar as variáveis em subgrupos homogêneos de acordo com alguma medida de similaridade. Foi aplicada sobre o grupo de resultados individuais de cada estação (RT01, RT02 e RT03) para as análises físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas. Neste caso foi possível identificar 02 grupos de característicos, que foram simbolizados esquematicamente na FIGURA 5:

- Grupo 1 – caraterizando a área rural da bacia hidrográfica – RT01 e RT02 –

semelhantes entre si em 87,8%;

- Grupo 2 – caracterizando a área urbana da Bacia hidrográfica – RT03 – semelhante ao Grupo 1 em 30,6%.

FIGURA 5 – DENDROGRAMA DE SIMILARIDADE DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS, MICROBIOLÓGICAS E ECOTOXICOLÓGICAS OBTIDAS DAS ESTAÇÕES RT01, RT02 E RT03, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TOLEDO-PR.



Relativamente à área rural (Grupo 1 – RT01+RT02) as variáveis monitoradas não foram suficientes para testar a hipótese de dissimilaridade entre as duas estações de amostragem, indicando neste contexto que o estímulo da ocupação rural não foi significativo para diferenciar a qualidade das águas entre as duas estações, ou que está presente em RT01.

Os dados existentes corroboram na hipótese de que a qualidade das águas na estação RT03 é significativamente diferente da observada nas estações localizadas na área rural.

4.2.1 Semelhanças entre as médias e variâncias das séries de dados físico-químicos, microbiológicos e toxicidade aguda.

Considerando que as estações de coleta escolhidas refletem diferentes realidades em termos de estímulos potencialmente impactantes na qualidade das águas do Rio Toledo, espera-se observar diferenças significativas nas séries de dados das variáveis monitoradas, mesmo quando elas são representadas pela sua média e variância. A FIGURA 3 apresenta as diferentes combinações possíveis de comportamento da média e variância.

As médias das séries de dados de cada variável monitorada para cada estação estão apresentadas na TABELA 2. A aplicação do Teste F para testar a semelhança das variâncias e do Teste T para as médias resultou nos dados da TABELA 3.

Na análise da TABELA 2 observa-se que houve uma diminuição gradativa da concentração média do Cobre da estação RT01 para as estações RT02 e RT03. Esta diminuição pode ser devida à complexação deste metal com a matéria orgânica presente no rio e sua sedimentação. Outro fator interveniente pode ser a diluição, uma vez que, de RT01 para RT03, a vazão aumenta significativamente devido ao aumento da área de drenagem incremental da bacia hidrográfica.

Entretanto, do ponto de vista estatístico, as séries de dados de Cobre apresentaram média e variância semelhante para as estações amostradas, com exceção da variância entre as séries de dados obtidas em RT02 e RT03. Esta diferença pode ser explicada pelo pequeno número de observações obtidas (menos de 6 dados para cada estação), ou ainda, devido à origem geogênica ou à atividade agropecuária.

O pequeno número de dados de Zinco (5 dados em cada estação) pode também ter influenciado os resultados da TABELA 2, que apresenta um aumento significativo de RT01 para RT02, mas sua concentração média volta a cair na estação RT03. Por outro lado há a possibilidade que sua origem seja agrícola (daí o aumento de RT01 para RT02). Pela possível complexação com a matéria orgânica dos esgotos lançados pelo município de Toledo, O Zinco pode formar precipitados explicando dessa forma sua diminuição em RT03. GUILHERME, *et al.* (2005 p.13), afirmam que a presença de elementos-traço (metais) na água, sedimentos ou solo é consequência da geoquímica das rochas e solos de origem da bacia (liberados da rocha matriz por intemperismo), poluição antrópica (derivada de resíduos ou deposição atmosférica) e reações químicas (adsorção de partículas e outras superfícies e deposição nos sedimentos).

Uma parte destes metais pode encontrar-se na coluna d'água na fração não-dissolvida adsorvido à superfície de partículas sólidas em suspensão.

A variável Coliformes Termotolerantes, aparece dentre os resultados como mais eficiente para retratar mudanças de qualidade das águas de RT01 para RT02 e RT03, do que a determinação de *E. coli*. Embora de comportamento semelhante quanto as médias apresentadas na TABELA 2, as médias das séries de Coliformes Termotolerantes apresentam diferenças de RT01 para RT02 e de RT02 para RT03, enquanto que as séries de *E. coli* mostraram-se estatisticamente semelhantes (TABELA 3).

TABELA 2 MÉDIAS DAS SÉRIES TEMPORAIS DE DADOS DAS VARIÁVEIS MONITORADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETADO RIO TOLEDO – PR.

| Variáveis | Unidades | RT01 | RT02 | RT03 |
|--|-------------------------|--------|--------|---------|
| Cobre | mg.L ⁻¹ | 0,012 | 0,008 | 0,007 |
| Coliformes Termotolerantes | NMP.100ml ⁻¹ | 28 026 | 35 162 | 149 656 |
| <i>Escherichia coli</i> | NMP.100ml ⁻¹ | 1 444 | 3 628 | 34 913 |
| Condutividade elétrica | µS.cm | 14,2 | 18,8 | 148,8 |
| Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) | mg.L ⁻¹ | 2,5 | 4,6 | 8,9 |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) | mg.L ⁻¹ | 5,0 | 8,4 | 22,6 |
| Fósforo Total | mg.L ⁻¹ | 0,08 | 0,05 | 0,94 |
| Toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i> | FTd | 1,35 | 1,32 | 1,54 |
| Toxicidade aguda para <i>V. fischeri</i> | FTbl | 1,21 | 1,19 | 1,00 |
| Nitrogênio Amoniacal | mg.L ⁻¹ | 0,05 | 0,07 | 4,82 |
| Nitratos | mg.L ⁻¹ | 0,60 | 0,57 | 3,12 |
| Sólidos totais - ST | mg.L ⁻¹ | 81 | 81 | 136 |
| Sólidos Totais Fixos - STF | mg.L ⁻¹ | 61 | 54 | 87 |
| Sólidos Totais Voláteis -STV | mg.L ⁻¹ | 26 | 29 | 56 |
| Temperatura da água | (°C) | 19,4 | 19,2 | 20,4 |
| Temperatura do ar | (°C) | 22,2 | 22,4 | 22,0 |
| Turbidez | NTU | 17 | 22 | 32 |
| Zinco | mg.L ⁻¹ | 0,03 | 0,07 | 0,03 |

Analisando-se a TABELA 3, observa-se que a Condutividade Elétrica, a DBO e a DQO apresentaram resultados semelhantes, entretanto na TABELA 2, verifica-se ainda, o incremento das médias entre RT01 e RT02, possivelmente devido à contribuição do uso agrícola do solo. Apresenta, igualmente, um aumento mais pronunciado dos seus valores entre RT02 e RT03, devido ao uso urbano. Na semelhança das variâncias das séries temporais destes indicadores, suas médias mostraram-se estatisticamente semelhantes para as três estações de coleta

(TABELA 3). Os resultados da DQO evidenciam comportamento semelhante à DBO, podendo indicar o seu uso como indicador pelo menor tempo de produção de resultados e menor custo de análise. Neste aspecto, a Condutividade Elétrica demonstrou ser um ótimo indicador das mudanças de uso e ocupação do solo entre as estações. Assim, este indicador apresentou média de 14,2 $\mu\text{S.cm}$ próximos às nascentes do Rio Toledo (RT01), evidenciando um pequeno aumento, possivelmente devido à atividade rural (18,8 $\mu\text{S.cm}$ de média na estação RT02) e um grande aumento (cerca de 10 vezes), podendo ser oriunda da atividade urbana (148,8 $\mu\text{S.cm}$) na estação RT03. De acordo com CANADÁ (1998) e CANADÁ (1994 p.21), este indicador está associado com a presença de Sólidos dissolvidos na água, que está associado também ao aumento da DBO (matéria orgânica oxidável) e DQO (matéria orgânica e inorgânica oxidável), indicadores que também apresentaram incremento na estação RT03. Para o parâmetro Oxigênio dissolvido, a comparação dos resultados entre as estações aplicando-se o teste F, demonstrou que houve diferença significativa na comparação entre as estações (GRÁFICO 23). Na comparação das médias – teste T as estações RT01 e RT02 não apresentaram diferença significativa entre si, mas foram comparativamente diferentes à RT03 (TABELA 3), que representa a situação de maior poluição orgânica da Bacia hidrográfica do Rio Toledo.

Os efeitos da presença de matéria orgânica lançada no Rio Toledo fazem-se notar igualmente na concentração de Oxigênio Dissolvido, que apresenta seu maior valor médio na estação RT01, decaindo para as estações RT02 e RT03 (TABELAS 2 e 3). Do ponto de vista estatístico, as séries de dados de Oxigênio Dissolvido são semelhantes apenas nas médias das estações RT01 e RT02. As outras comparações demonstraram-se diferentes. Os resultados podem comprovar os efeitos da urbanização (entre as estações RT02 e RT03) como os mais significativos na alteração desta variável.

Os compostos de Nitrogênio e Fósforo nas águas superficiais (Fósforo Total, Nitrogênio Total Kjeldhal, Nitrogênio Amoniacal, Nitritos e Nitratos) mantiveram-se em concentrações médias estáveis entre as estações RT01 e RT02. Isto pode indicar pouca ou nenhuma contribuição agrícola. O que pode ser observado pela semelhança das médias e variâncias entre as estações RT01 e RT02 (TABELA 2 e 3), corroborando para o entendimento da fixação e ou adsorção destes macro-nutrientes no solo agrícola. Os valores numéricos das médias entre as estações RT01 e RT02 apresentaram pequena diminuição, que possivelmente pode ser explicada pela menor vazão na estação RT01, implicando em menor diluição dos mesmos. Já, entre as estações RT02 e RT03, a influência urbana parece promover acentuado

aumento na concentração média destas variáveis (TABELA 2) pelo lançamento de esgotos não ou parcialmente tratados no Rio Toledo.

TABELA 3 SEMELHANÇA DE MÉDIAS E VARIÂNCIAS DAS SÉRIES TEMPORAIS DE DADOS DAS VARIÁVEIS MONITORADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETADO RIO TOLEDO – PR, RT01. continua.

| Variáveis | Média ($\cong = 95\%$) | | | Variância ($\cong = 95\%$) | | |
|---|--------------------------|----------------|----------------|------------------------------|----------------|----------------|
| | RT01 x RT02 | RT01 x RT03 | RT02 x RT03 | RT01 x RT02 | RT01 x RT03 | RT02 x RT03 |
| Cobre | \cong | \cong | \cong | \cong | \cong | \neq |
| Zinco | \cong | \cong | \cong | \cong | \cong | \neq |
| Coliformes Termotolerantes | \cong | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| <i>E.coli</i> | \cong | \cong | \cong | \cong | \cong | \cong |
| Condutividade | \neq | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Demanda bioquímica de Oxigênio - DBO | \neq | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Demanda química de Oxigênio - DQO | \neq | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Fósforo total | \cong | \neq | \neq | \neq | \cong | \cong |
| Toxicidade aguda para <i>V. fischeri</i> - FTbl | \cong | \cong | \cong | \neq | \cong | \neq |
| Toxicidade aguda para <i>Daphnia</i> - FTd | \cong | \neq | \neq | \cong | \neq | \neq |
| Nitrogênio Amoniacal | \cong | \neq | \neq | \neq | \cong | \cong |
| Nitratos | \cong | \neq | \neq | \cong | \cong | \neq |
| Nitritos | \cong | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Nitrogênio Total Kejdhal NTK | \cong | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Oxigênio dissolvido -OD | \cong | \neq | \neq | \neq | \neq | \neq |
| pH | \cong | \cong | \cong | \cong | \neq | \neq |
| Sólidos totais - ST | \cong | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Sólidos Totais Fixos - STF | \cong | \cong | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Sólidos Totais Voláteis - STV | \cong | \neq | \neq | \cong | \cong | \cong |
| Turbidez | \cong | \cong | \cong | \cong | \cong | \cong |
| Temperatura da água | \cong | \cong | \cong | \neq | \cong | \cong |
| Temperatura do ar | \cong | \cong | \cong | \neq | \cong | \neq |

A contribuição de sólidos, avaliada pela concentração de Sólidos Totais e suas frações Fixas (Sólidos Totais Fixos) e Voláteis (Sólidos Totais Voláteis), apresentou variação

estatisticamente idêntica. Na TABELA 3, observa-se que não foi registrada alteração significativa das variâncias entre as estações amostrais, e em relação às médias, estas por sua vez, foram semelhantes entre RT01 e RT02, e distintas entre RT02 e RT03, mais uma vez passa a ser evidente o efeito da urbanização como fator de alteração da qualidade das águas do Rio Toledo. Por outro lado, a Turbidez apresentou comportamento idêntico em termos dos valores absolutos das médias entre RT01 e RT02, com pequena tendência (mas não estatisticamente significativa) de alteração, e maior variação observada entre RT02 e RT03 (TABELA 2). Entretanto, verifica-se por meio das variâncias determinadas que as séries de dados de RT01, RT02 e RT03 foram semelhantes.

As variâncias dos resultados de Turbidez, Sólidos Totais – ST, Sólidos Totais Fixos - STF e Sólidos Totais Voláteis - STV quando comparadas por meio do Teste F, não apresentaram diferença significativa entre os resultados das estações para os parâmetros. A variância das médias para as três estações no parâmetro Turbidez indicou que a diferença entre as mesmas não foi significativa, ou seja, a média tem resultados similares. Resolução Da mesma forma não houve variação significativa da média dos resultados de Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos e Sólidos Totais Voláteis entre as estações RT01 e RT02. As comparações das médias de sólidos das estações RT01 e RT02 com RT03 demonstraram que estes foram significativamente diferentes em suas médias, o que comprova que a maior parte dos sólidos presentes na água, em situação de estiagem, é proveniente da atividade urbana (TABELA 3).

Na comparação das médias, os resultados para Temperatura do ar e da água foram semelhantes nas 3 estações. Entre as estações RT01 e RT02, as variâncias dos mesmos resultados apresentaram diferença significativa para a Temperatura do ar e da água (TABELA 3). Este fato é indicado por TRICART E CAILLEUX citado por CHRISTOFOLETTI (1980), onde afirma que as variáveis climáticas definidoras do clima regional na Bacia Hidrográfica do Rio Toledo enquadram-se na Terceira Grandeza, cuja escala analítica espacial está na ordem de centenas de quilômetros. A proximidade entre as estações escolhidas para este estudo apresentam um afastamento máximo de 18 km. Este fato demonstra que os fatores que alteram significativamente o clima de uma região possuem uma escala geográfica maior do que a distância entre as estações amostrais, e que estes estão, portanto, submetidos a um regime climático semelhante. Neste caso pode ter havido ainda a interferência nos resultados o horário de coleta o qual não foi pré-determinado.

As alterações ecotoxicológicas entre as estações de coleta demonstraram-se não

significantes estatisticamente uma vez que as médias das séries foram consideradas semelhantes para o Fator de Toxicidade com *Vibrio fischeri* (FTbl), mas para *Daphnia magna* (FTd), os resultados das médias das estações RT01 e RT02 foram diferentes com relação a RT03. Assim, os valores absolutos das médias do FTd demonstraram uma diminuição gradativa de RT01 para RT02 e RT03, enquanto que uma resposta de aumento do FTbl para o efeito da urbanização, entre RT02 e RT03. Este efeito, embora considerado pequeno, pode indicar que para o caso do Rio Toledo, o FTbl seja um indicador mais eficiente que o FTd para a avaliação dos efeitos da urbanização na qualidade das suas águas (TABELAS 2 e 3). Observa-se ainda que a diminuição dos valores absolutos de FTd entre as estações RT01, RT02 e RT03 pode estar relacionada ao efeito de diluição provocado pelo incremento de vazão entre as estações amostrais, e pelo fato de que a contribuição orgânica dos esgotos domésticos lançados entre as estações RT02 e RT03 não seja tóxica a *Daphnia magna*, mas seja suficiente para causar um efeito de aumento do Fator de Toxicidade quando a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (FTbl).

Comparadas às médias das estações RT01 e RT02 com a estação RT03, para os resultados com *Daphnia magna*, ficou evidenciada significativa diferença entre as estações da área rural e área urbana. A mesma comparação com o organismo *Vibrio fischeri* não evidenciou diferença significativa entre as médias das três estações comparadas entre si (TABELA 3). Estes efeitos podem ser advindos de fontes diversas como: medicamentos utilizados na atividade pecuária, descargas de Amônia, agrotóxicos autorizados ou não, pequenos derrames de combustíveis, entre outros, cuja presença em níveis tóxicos não foi possível comprovar diferenciadamente neste estudo, ou ainda do efeito sinérgico ou antagônico destes fator. Esta situação é justificada pela impossibilidade da determinação química e quantitativa dos efeitos sinérgicos das substâncias. Assim o teor de uma determinada substância, muitas vezes, não se correlaciona com os efeitos das mesmas, sobre os organismos. Concluindo, pode-se afirmar que detecção de efeito tóxico agudo de forma repetida representa a existência de substâncias tóxicas para organismos aquáticos no corpo hídrico estudado.

Ainda, com base na TABELA 2 e 3, observa-se que apenas 3 variáveis monitoradas demonstraram sensibilidade aos estímulos da ocupação rural e urbana verificadas na bacia hidrográfica do Rio Toledo: a Condutividade, a DBO e a DQO. Suas médias apresentaram-se estatisticamente diferentes entre as 3 estações de coleta monitoradas. Doze variáveis monitoradas apresentaram-se sensíveis apenas ao estímulo da ocupação urbana: Coliformes Termotolerantes, Condutividade, DBO, DQO, Fósforo Total, Nitritos, Nitratos, Nitrogênio

Amoniacal, Nitrogênio Total Kjedahl, Oxigênio Dissolvido, Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis. Todas elas têm sido reconhecidas pela literatura como indicadores de contaminação dos mananciais pelo lançamento de esgotos domésticos não ou parcialmente tratados. Como as médias das séries temporais das variáveis *E. coli*, Cobre, Zinco, pH, Turbidez, FTbl e Temperatura da água apresentaram semelhança nas 3 estações, considera-se que elas não foram sensíveis para refletir as alterações da qualidade das águas sofridas no Rio Toledo em função do uso e ocupação urbano e rural da área de drenagem da sua bacia hidrográfica.

O QUADRO 16 mostra as relações entre valores médios da Demanda Bioquímica de Oxigênio, Demanda Química de Oxigênio, Nitrogênio Total Kjedahl e Fósforo Total em RT01, RT02 e RT03. Para efeito de comparação está apresentado abaixo, também os valores referenciais destas relações para esgotos domésticos.

QUADRO 16 – RELAÇÕES ENTRE: DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, NITRIGÊNIO TOTAL KEJDHAL E FÓSFORO TOTAL NAS ESTAÇÕES DE COLETA DO RIO TOLEDO - PR.

| Relação | Esgotos Domésticos (*) | RT01 | RT02 | RT03 |
|--------------|------------------------|------|-------|------|
| DBO : DQO | 0,6 a 0,8 | 0,5 | 0,6 | 0,4 |
| DBO : NTK | 17: 1 | 22,7 | 28,8 | 1,3 |
| DQO : NTK | - | 45,4 | 52,5 | 3,4 |
| DBO : PTOTAL | 90: 1 | 31,2 | 92,0 | 9,5 |
| DQO : PTOTAL | - | 62,5 | 168,0 | 24,0 |
| NTK : PTOTAL | 6; 1. | 1,4 | 3,2 | 7,0 |

Fonte: * BRANCO (1978).

Valores para a relação DBO:DQO próximos a 0,5 podem ser esperados para mananciais que recebem esgotos oriundos de várias fontes (doméstica, comercial e industrial) que potencialmente contribuem tanto com compostos biodegradáveis quanto com uma parcela de compostos orgânicos de difícil degradação biológica. Valores da ordem de 0,8 implicam na existência de uma parcela preponderantemente biodegradável e, portanto, são mais característicos de mananciais que recebem quase que exclusivamente esgotos domésticos.

Em RT03, observa-se maior quantidade de Nitrogênio e Fósforo do que Carbono, pois as relações DBO/ Nitrogênio total Kjeldhal e DQO/Fósforo total, estavam muito abaixo dos valores para esgotos. Como a relação Nitrogênio total Kjeldhal / Fósforo total está próxima da de esgotos, o teor de Carbono está à menor talvez pelo tipo de tratamento de esgotos, que em nível primário ou secundário remove o carbono orgânico, mas mantêm em seus efluentes ainda grandes concentrações de Nitrogênio na forma Amoniacal (que contribui para o Nitrogenio Total

Kjeldhal) e Fósforo (típico dos sistemas anaeróbios tipo RALF e UASB - *up-flow anaerobic sludge blanked reactor*).

Corroborando para isto, o fato da incorporação de Nitrogênio e Fósforo serem feitas nas práticas agrícolas a partir das formas oxidadas, Nitratos e Fosfatos, onde o primeiro não contribui para o Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK), e não poderia explicar a relação desproporcional deste com a DBO. Também, o aumento da relação NTK: Fósforo total para 7,0 na estação RT03 demonstra que neste ponto há um significativo incremento de Nitrogênio orgânico ou Amônia.

Mesmo considerando que os dados obtidos não se referem aos efluentes de esgotos, mas ao manancial receptor, tanto pelas concentrações médias observadas na TABELA 2 quanto pelas relações do QUADRO 16, há quantidades suficientes destes nutrientes para que não haja limitação ao crescimento de algas fotossintetizantes. Ainda que este não efeito seja sentido no âmbito da bacia monitorada, seguramente os mananciais receptores de suas águas serão de algum modo afetados.

4.2.2 Matriz de correlação linear de Pearson

Em estatística descritiva, o coeficiente de correlação de Pearson (r) é utilizado para medir o grau e a direção da correlação entre duas variáveis (se positiva ou negativa). Sendo $r = 1$ considerada uma correlação perfeita, $r = -1$ correlação perfeita negativa entre duas variáveis, isto é, se uma aumenta a outra diminui. O significado de $r = 0$, é que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra. No entanto, pode existir uma outra dependência que não seja linear, e o $r=0$ deve ser investigado com outras ferramentas estatísticas (comunicação pessoal do Prof. Dr. Edílson Batista de Oliveira em out. 2005).

As TABELAS 4, 5 e 6 mostram as matrizes de correlação linear de Pearson para as variáveis monitoradas nas estações RT01, RT02 e RT03, respectivamente. A TABELA 7 mostra a Matriz de Correlação de Pearson considerando os resultados de todas as estações de coleta mesmo tempo.

Relativamente à correlação linear entre as variáveis amostradas, as matrizes apresentadas nas TABELAS 4 a 7, deixam claro que a maioria das correlações é baixa (menores que $r < 0,70$). Para a estação RT01, 289 das 304 correlações (95%); para a estação RT02, 290 das 305 correlações (95%); para a estação RT03, 186 das 206 correlações (90%). Quando se consideram as três estações de coleta conjuntamente, observa-se que 215 das 231 correlações apresentam $r < 0,70$.

Algumas variáveis das TABELAS 4 a 7, apresentam correlação anormalmente alta em razão de serem baseadas em um número muito pequeno de dados (menos de 5 pares para Cobre e Zinco). Estas correlações não serão consideradas nesta discussão.

TABELA 4 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT01 – RIO TOLEDO - PR.

| | Cu | Ec | CT | CON | DBO | DQO | PT | NO ₃ | NO ₂ | N am | NTK | OD | pH | ST | STF | STV | TUR | Zn | FTd | FTbl | Tagua | T ar |
|-----------------|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|----------|-----------------|-----------------|-------|---------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Cu | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ec | -0,55 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CTD | -0,28 | -0,07 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CON | -0,28 | 0,07 | 0,01 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DBO | | 0,13 | 0,15 | 0,39 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DQO | -0,30 | -0,23 | -0,13 | 0,14 | 0,20 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PT | -0,60 | -0,08 | -0,07 | -0,07 | 0,38 | -0,04 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₃ | 0,18 | -0,22 | -0,20 | 0,01 | -0,57 | -0,30 | -0,03 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₂ | 0,45 | 0,44 | -0,15 | 0,07 | 0,02 | -0,13 | -0,02 | -0,23 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Nam | 0,76 | -0,05 | -0,19 | 0,28 | 0,90 | 0,31 | 0,36 | -0,13 | -0,38 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| NTK | 0,46 | 0,00 | -0,02 | 0,32 | 0,00 | -0,16 | 0,16 | -0,26 | -0,02 | 0,54 | 1 | | | | | | | | | | | |
| OD | 0,54 | -0,04 | 0,31 | 0,22 | 0,83 | 0,01 | 0,26 | -0,54 | 0,37 | 0,20 | 0,56 | 1 | | | | | | | | | | |
| pH | -0,98 | -0,06 | 0,10 | 0,37 | 0,44 | -0,09 | 0,17 | -0,27 | 0,29 | 0,12 | 0,13 | 0,18 | 1 | | | | | | | | | |
| ST | 0,14 | -0,39 | 0,08 | 0,15 | -0,96 | 0,67 | -0,32 | -0,14 | -0,08 | 0,04 | -0,02 | 0,05 | -0,16 | 1 | | | | | | | | |
| STF | | -0,47 | -0,19 | 0,00 | -0,96 | 0,72 | -0,37 | 0,48 | -0,21 | 0,03 | -0,18 | -0,37 | -0,30 | 0,97 | 1 | | | | | | | |
| STV | | -0,37 | 0,42 | 0,10 | -0,66 | 0,27 | -0,36 | 0,45 | -0,46 | -0,28 | -0,49 | -0,23 | -0,58 | 0,77 | 0,60 | 1 | | | | | | |
| TUR | | -0,12 | 0,22 | 0,13 | -0,55 | 0,13 | -0,20 | 0,13 | 0,35 | -0,09 | -0,08 | 0,01 | 0,35 | 0,35 | 0,18 | 0,24 | 1 | | | | | |
| Zn | 0,71 | -0,26 | -0,24 | -0,36 | -1,00 | -0,37 | 0,35 | 0,40 | -0,22 | -0,31 | -0,58 | -0,55 | -0,44 | -0,60 | | | -0,98 | 1 | | | | |
| FTd | -0,55 | -0,03 | 0,01 | -0,25 | 0,29 | -0,06 | 0,45 | -0,18 | -0,18 | 0,12 | -0,11 | -0,07 | 0,14 | -0,30 | -0,46 | -0,08 | -0,09 | -0,27 | 1 | | | |
| FTbl | -0,45 | -0,25 | -0,05 | -0,23 | 0,60 | 0,00 | 0,26 | 0,36 | -0,32 | -0,26 | -0,02 | -0,13 | -0,20 | -0,31 | -0,15 | -0,07 | -0,39 | 0,09 | 0,30 | 1 | | |
| Tagua | -0,83 | 0,17 | -0,16 | -0,24 | -0,59 | -0,09 | -0,45 | 0,20 | -0,01 | -0,51 | -0,42 | -0,56 | -0,31 | 0,10 | 0,06 | 0,25 | 0,06 | -0,98 | -0,01 | -0,12 | 1 | |
| T ar | -0,86 | -0,13 | 0,01 | -0,52 | -0,36 | -0,06 | -0,13 | -0,31 | 0,02 | -0,57 | -0,33 | -0,19 | -0,11 | -0,06 | -0,06 | 0,07 | -0,25 | -0,19 | 0,22 | 0,14 | 0,52 | 1 |
| r | 0,00 a 0,70 | | 289,00 | 0,951 | | -1,00 | DBO/Zn | -0,86 | Cu/T ar | 0,77 | ST/STV | 6 CORRELAÇÕES IMPRÓPRIAS (DIVISÃO POR ZERO) | | | | | | | | | | |
| r | 0,70 a 0,80 | | 4,00 | 0,013 | | -0,98 | TUR/Zn | -0,83 | Cu/Tagua | 0,76 | Cu/Nam | | | | | | | | | | | |
| r | 0,80 a 0,90 | | 3,00 | 0,010 | | -0,98 | Zn/Tagua | 0,83 | DBO/OD | 0,72 | DQO/STF | | | | | | | | | | | |
| r | 0,90 a 1,00 | | 8,00 | 0,026 | | -0,98 | Cu/pH | | | 0,71 | Cu/Zn | | | | | | | | | | | |
| | | total | 304,00 | 1,000 | | 0,97 | ST/STF | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | -0,96 | DBO/ST | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | -0,96 | DBO/STF | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | 0,90 | DBO/Nam | | | | | | | | | | | | | | | |

LEGENDA:

Cu - Cobre; EC -Escherichia coli; CT - Coliformes Termotolerantes; CON - Condutividade; DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; PT - Fósforo Total; NO₃- Nitrito; NO₂- Nitrato ; NAM - Nitrogênio Amoniacal; NT - Nitrogênio total; OD - Oxigênio dissolvido; pH - Potencial hidrogeniônico; ST - Sólidos totais; STF- Sólidos totais fixos; STV- Sólidos totais voláteis; TUR- Turbidez; Zn- Zinco; FDD - Fator de Diluição para Daphnia; FDBI- Fator de diluição para bactéria luminescente; TAG- Temperatura da água; TAR- Temperatura do ar.

TABELA 5 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT02 – RIO TOLEDO - PR.

| | Cu | Ec | CT | CON | DBO | DQO | PT | NO ₃ | NO ₂ | Nam | NTK | OD | pH | ST | STF | STV | TUR | Zn | FTd | FTbl | Tagua | T ar |
|-----------------|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|--------|-------|------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| Cu | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ec | 0,41 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CTD | 0,30 | -0,12 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CON | 0,46 | -0,10 | -0,11 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DBO | 0,22 | 0,18 | 0,07 | 0,28 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DQO | 0,64 | -0,16 | 0,06 | 0,58 | 0,62 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PT | -0,21 | 0,15 | 0,34 | -0,39 | -0,20 | -0,23 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₃ | 0,06 | 0,00 | -0,06 | -0,26 | 0,17 | 0,02 | 0,17 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₂ | 0,32 | -0,04 | 0,21 | -0,22 | 0,44 | 0,10 | 0,19 | 0,65 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Nam | 0,38 | 0,34 | -0,15 | 0,32 | 0,15 | -0,16 | -0,08 | -0,28 | -0,51 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| NTK | 0,39 | 0,35 | 0,03 | 0,50 | 0,15 | 0,06 | 0,35 | -0,34 | -0,16 | 0,64 | 1 | | | | | | | | | | | |
| OD | 0,54 | 0,06 | 0,01 | 0,63 | 0,50 | 0,39 | -0,06 | -0,22 | -0,09 | 0,53 | 0,65 | 1 | | | | | | | | | | |
| pH | -0,52 | -0,24 | 0,02 | -0,01 | -0,24 | -0,08 | -0,18 | 0,18 | 0,14 | -0,52 | -0,32 | -0,21 | 1 | | | | | | | | | |
| ST | 0,85 | 0,37 | -0,14 | 0,30 | 0,42 | 0,76 | -0,25 | 0,18 | 0,34 | -0,03 | -0,33 | 0,06 | 0,13 | 1 | | | | | | | | |
| STF | | 0,46 | -0,35 | 0,18 | 0,42 | 0,61 | -0,22 | 0,67 | 0,25 | -0,27 | -0,44 | -0,21 | -0,03 | 0,93 | 1 | | | | | | | |
| STV | | -0,17 | 0,07 | 0,31 | -0,19 | 0,20 | -0,13 | 0,18 | 0,13 | -0,03 | -0,13 | 0,32 | 0,32 | 0,41 | 0,06 | 1 | | | | | | |
| TUR | 0,41 | 0,47 | 0,30 | 0,24 | 0,04 | 0,16 | 0,04 | 0,01 | 0,00 | 0,08 | 0,20 | 0,14 | -0,04 | 0,41 | 0,44 | 0,22 | 1 | | | | | |
| Zn | 0,63 | 0,84 | 0,90 | 0,94 | 0,98 | 0,60 | -0,11 | -0,57 | 0,88 | 0,80 | 0,91 | 0,77 | -0,50 | 0,90 | | | 0,92 | 1 | | | | |
| FTd | 0,37 | -0,13 | 0,03 | 0,35 | 0,09 | 0,28 | -0,29 | -0,25 | -0,33 | 0,63 | 0,05 | 0,15 | -0,40 | -0,16 | -0,28 | 0,14 | -0,11 | | 1 | | | |
| FTbl | -0,57 | 0,13 | -0,07 | -0,35 | 0,11 | -0,15 | -0,19 | -0,09 | -0,08 | 0,14 | -0,34 | -0,50 | 0,17 | 0,02 | -0,03 | -0,30 | -0,20 | -0,33 | 0,12 | 1 | | |
| Tagua | -0,20 | -0,06 | -0,01 | -0,41 | -0,47 | -0,37 | 0,20 | 0,24 | 0,17 | -0,11 | -0,27 | -0,69 | 0,10 | -0,13 | -0,04 | -0,25 | -0,02 | 0,23 | -0,11 | 0,52 | 1 | |
| T ar | -0,54 | -0,31 | -0,26 | -0,29 | -0,22 | -0,16 | -0,10 | -0,01 | -0,01 | 0,05 | -0,29 | -0,53 | -0,01 | -0,21 | -0,38 | -0,25 | -0,43 | 0,03 | 0,15 | 0,73 | 0,74 | 1 |
| r | 0,00 a 0,70 | | 290,00 | 0,951 | | | 0,98 | DBO/Zn | 0,88 | NO2/Zn | 0,77 | OD/Zn | DES IMPRÓPRIAS (DIVISÃO POR ZERO) | | | | | | | | | |
| r | 0,70 a 0,80 | | 4,00 | 0,013 | | | 0,94 | CON/Zn | 0,85 | Cu/ST | 0,76 | DQO/ST | | | | | | | | | | |
| r | 0,80 a 0,90 | | 4,00 | 0,013 | | | 0,93 | ST/STF | 0,84 | Ec/Zn | 0,74 | Tagua/T ar | | | | | | | | | | |
| r | 0,90 a 1,00 | | 7,00 | 0,023 | | | 0,92 | TUR/Zn | 0,80 | Nam/Zn | 0,73 | FDBI/T ar | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,91 | NTK/Zn | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,90 | ST/Zn | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,90 | CT/Zn | | | | | | | | | | | | | | |
| | | total | 305,00 | 1,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

LEGENDA:

Cu - Cobre; EC -Escherichia coli; CT - Coliformes Termotolerantes; CON - Condutividade; DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; PT- Fósforo Total; NO₃- Nitrito; NO₂- Nitrato; NAM- Nitrogênio Amoniacal ; NT- Nitrogênio total; OD- Oxigênio dissolvido; pH- Potencial hidrogeniônico; ST- Sólidos totais; STF- Sólitos totais fixos; STV- Sólidos totais voláteis; TUR- Turbidez; Zn- Zinco; FDD - Fator de Diluição para Daphnia; FDBI- Fator de diluição para bactéria luminescente; TAG- Temperatura da água; TAR- Temperatura do ar.

TABELA 6 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT01 – RIO TOLEDO - PR.

| | Cu | Ec | CT | CON | DBO | DQO | PT | NO ₃ | NO ₂ | Nam | NTK | OD | pH | ST | STF | STV | TUR | Zn | FTd | FTbl | Tagua | T ar | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|---------|-------|------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-----|------|-------|------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Cu | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ec | -0,12 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CT | 0,04 | 0,82 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CON | 0,29 | 0,11 | 0,16 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DBO | 0,29 | 0,85 | 0,68 | 0,32 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DQO | -0,13 | 0,75 | 0,61 | 0,53 | 0,83 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PT | -0,02 | 0,10 | 0,12 | 0,68 | 0,33 | 0,45 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₃ | -0,48 | -0,01 | -0,14 | 0,02 | 0,19 | 0,02 | 0,07 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₂ | -0,54 | 0,08 | -0,16 | -0,05 | 0,06 | -0,08 | 0,03 | 0,40 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nam | 0,55 | 0,01 | -0,01 | 0,58 | 0,08 | 0,16 | 0,30 | -0,15 | -0,12 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NTK | 0,71 | 0,20 | 0,14 | 0,86 | 0,26 | 0,47 | 0,65 | -0,03 | -0,10 | 0,52 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| OD | 0,94 | -0,08 | -0,07 | 0,09 | 0,14 | 0,08 | 0,18 | -0,15 | -0,53 | 0,41 | 0,12 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| pH | -0,08 | 0,02 | 0,11 | 0,25 | -0,01 | 0,22 | 0,37 | -0,09 | -0,07 | -0,17 | 0,26 | 0,08 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ST | 0,93 | -0,12 | -0,47 | -0,11 | 0,32 | 0,28 | 0,49 | 0,23 | 0,05 | -0,07 | 0,39 | 0,48 | 0,22 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| STF | | 0,04 | -0,55 | 0,39 | 0,68 | 0,68 | 0,14 | 0,69 | 0,54 | 0,55 | 0,40 | 0,07 | 0,17 | 0,75 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| STV | | 0,00 | -0,31 | -0,26 | 0,10 | -0,10 | 0,62 | 0,07 | -0,09 | 0,24 | 0,50 | 0,41 | 0,19 | 0,73 | 0,10 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TUR | 0,36 | 0,92 | 0,80 | 0,12 | 0,80 | 0,80 | 0,17 | -0,08 | -0,18 | 0,05 | 0,29 | 0,15 | 0,07 | 0,26 | -0,15 | 0,47 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 0,92 | -0,32 | -0,08 | -0,16 | 0,48 | -0,13 | -0,32 | -0,38 | -0,53 | 0,03 | 0,58 | 0,93 | -0,03 | 0,96 | | | 0,95 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| FTd | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| FTbl | -0,91 | -0,08 | -0,02 | -0,06 | -0,32 | -0,02 | -0,02 | -0,13 | 0,08 | -0,09 | 0,00 | -0,53 | 0,14 | -0,21 | 0,08 | 0,15 | -0,16 | -0,68 | | 1 | | | | | | | | | | | | |
| Tagua | -0,20 | 0,03 | 0,00 | -0,02 | -0,08 | -0,09 | -0,18 | -0,03 | 0,27 | -0,15 | 0,14 | -0,52 | -0,13 | -0,39 | 0,05 | -0,41 | -0,03 | 0,05 | | 0,21 | 1 | | | | | | | | | | | |
| T ar | -0,37 | -0,02 | -0,15 | -0,30 | -0,14 | -0,29 | -0,31 | 0,13 | 0,36 | -0,12 | -0,24 | -0,57 | -0,33 | -0,49 | -0,30 | -0,22 | -0,20 | -0,46 | | 0,34 | 0,78 | 1 | | | | | | | | | | |
| r | 0,00 a 0,70 | | 186,00 | 0,903 | | | 0,96 | ST/Zn | 0,86 | CON/TUR | 0,78 | Tagua/T ar | 25 CORRELAÇÕES IMPRÓPRIAS (DIVISÃO POR ZERO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| r | 0,70 a 0,80 | | 5,00 | 0,024 | | | 0,95 | TUR/Zn | 0,85 | DBO/Ec | 0,75 | ST/STF | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| r | 0,80 a 0,90 | | 7,00 | 0,034 | | | 0,94 | Cu/OD | 0,83 | DBO/DQO | 0,75 | Ec/DQO | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| r | 0,90 a 1,00 | | 8,00 | 0,039 | | | 0,93 | OD/ZIN | 0,82 | Ec/CT | 0,73 | ST/STV | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | total | 206,00 | 1,000 | | | 0,93 | ST/Cu | 0,80 | DQO/TUR | 0,71 | NTK/Cu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,92 | Ec/TUR | 0,80 | DBO/TUR | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,92 | Zn/Cu | 0,80 | CT/TUR | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | -0,91 | FDBI/Cu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

LEGENDA:

Cu - Cobre; EC - Escherichia coli; CT - Coliformes Termotolerantes; CON - Condutividade; DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; PT- Fósforo Total; NO₃- Nitrato; NO₂- Nitrato - Nitrato; NAM- Nitrogênio Amoniacal ; NT- Nitrogênio total; OD- Oxigênio dissolvido; pH- Potencial hidrogeniônico; ST- Sólidos totais; STF- Sólitos totais fixos; STV- Sólidos totais voláteis; TUR- Turbidez; Zn- Zinco; FdD - Fator de Diluição para Daphnia; FDBI- Fator de diluição para bactéria luminescente; TAG- Temperatura da água; TAR- Temperatura do ar.

TABELA 7 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON APLICADA AOS RESULTADOS DA ESTAÇÃO RT01, RT02 , RT03 E CONJUNTO DE VALORES DAS TRES ESTAÇÕES (RT01+RT02+RT03) – RIO TOLEDO -PR.

| | Cu | Ec | CT | CON | DBO | DQO | PT | NO ₃ | NO ₂ | Nam | NTK | OD | pH | ST | STF | STV | TUR | Zn | FTd | FTbl | Tagua | T ar |
|-------|-------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-----------------|-----------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| Cu | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ec | -0,19 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CT | -0,12 | 0,80 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CON | -0,11 | 0,26 | 0,41 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DBO | 0,01 | 0,79 | 0,70 | 0,52 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DQO | -0,14 | 0,68 | 0,67 | 0,73 | 0,85 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PT | -0,19 | 0,25 | 0,39 | 0,85 | 0,51 | 0,66 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO3 | -0,32 | 0,11 | 0,09 | 0,35 | 0,40 | 0,28 | 0,37 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| NO2 | -0,31 | 0,22 | 0,18 | 0,47 | 0,34 | 0,37 | 0,49 | 0,56 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Nam | -0,23 | 0,16 | 0,24 | 0,76 | 0,34 | 0,50 | 0,62 | 0,17 | 0,31 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| NTK | 0,05 | 0,33 | 0,39 | 0,93 | 0,49 | 0,67 | 0,81 | 0,29 | 0,39 | 0,74 | 1 | | | | | | | | | | | |
| OD | 0,67 | -0,17 | -0,24 | -0,31 | -0,15 | -0,22 | -0,29 | -0,33 | -0,53 | -0,12 | -0,26 | 1 | | | | | | | | | | |
| pH | -0,59 | -0,01 | 0,05 | 0,08 | 0,04 | 0,03 | 0,08 | -0,02 | 0,02 | -0,06 | 0,06 | -0,02 | 1 | | | | | | | | | |
| ST | 0,07 | 0,20 | 0,13 | 0,52 | 0,55 | 0,68 | 0,56 | 0,53 | 0,48 | 0,48 | 0,58 | -0,20 | -0,03 | 1 | | | | | | | | |
| STF | -0,62 | 0,23 | -0,09 | 0,54 | 0,59 | 0,69 | 0,31 | 0,67 | 0,54 | 0,58 | 0,47 | -0,40 | -0,09 | 0,89 | 1 | | | | | | | |
| STV | -0,07 | 0,13 | 0,18 | 0,47 | 0,43 | 0,51 | 0,67 | 0,55 | 0,42 | 0,63 | 0,63 | -0,27 | -0,04 | 0,79 | 0,42 | 1 | | | | | | |
| TUR | -0,14 | 0,90 | 0,76 | 0,24 | 0,73 | 0,70 | 0,26 | 0,03 | 0,00 | 0,17 | 0,35 | 0,00 | 0,06 | 0,38 | 0,16 | 0,39 | 1 | | | | | |
| Zn | 0,52 | -0,14 | -0,09 | -0,10 | 0,06 | -0,04 | -0,15 | -0,21 | -0,15 | 0,01 | -0,06 | 0,42 | -0,33 | -0,09 | -0,52 | -0,91 | 0,33 | 1 | | | | |
| FTd | 0,03 | -0,09 | -0,13 | -0,20 | -0,15 | -0,13 | -0,18 | -0,15 | -0,23 | -0,15 | -0,20 | 0,18 | -0,14 | -0,28 | -0,36 | -0,15 | -0,08 | -0,15 | 1 | | | |
| FTbl | -0,50 | -0,02 | 0,04 | 0,05 | -0,12 | 0,05 | 0,10 | 0,00 | 0,14 | 0,06 | 0,08 | -0,46 | 0,06 | 0,02 | 0,08 | 0,16 | -0,12 | -0,29 | 0,07 | 1 | | |
| Tagua | -0,39 | 0,10 | 0,12 | 0,18 | 0,05 | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,37 | 0,11 | 0,25 | -0,59 | -0,06 | 0,02 | 0,12 | -0,11 | 0,03 | -0,07 | -0,11 | 0,28 | 1 | |
| T ar | -0,55 | -0,04 | -0,13 | -0,22 | -0,12 | -0,19 | -0,19 | 0,04 | 0,22 | -0,05 | -0,16 | -0,41 | -0,12 | -0,16 | -0,21 | -0,13 | -0,20 | -0,07 | 0,12 | 0,43 | 0,70 | 1 |
| r | 0,00 a 0,70 | | 215,00 | 0,931 | 0,93 | CTD/NT | 0,89 | ST/STF | 0,79 | ST/STV | | | | | | | | | | | | |
| r | 0,70 a 0,80 | | 9,00 | 0,039 | -0,91 | STV/Zn | 0,85 | DBO/DC | 0,79 | Ec/DBO | | | | | | | | | | | | |
| r | 0,80 a 0,90 | | 4,00 | 0,017 | 0,90 | Ec/TUR | 0,85 | PT/CON | 0,76 | CT/TUR | | | | | | | | | | | | |
| r | 0,90 a 1,00 | | 3,00 | 0,013 | | | 0,80 | Ec/CT | 0,76 | CON/Nam | | | | | | | | | | | | |
| total | | 231,00 | 1,000 | | | | | | 0,74 | NTK/Nam | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 0,73 | DBO/TUR | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 0,73 | DQO/CON | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 0,70 | Tagua/T ar | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 0,70 | CT/DBO | | | | | | | | | | | | |

LEGENDA:

Cu - Cobre; EC -Escherichia coli; CT - Coliformes Termotolerantes; CON - Condutividade; DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; PT- Fósforo Total; NO3- Nitrito; NO₂- Nitrato; NAM- Nitrogênio Amoniacal ; NT- Nitrogênio total; OD- Oxigênio dissolvido; pH- Potencial hidrogeniônico; ST- Sólidos totais; STF- Sólidos totais fixos; STV- Sólidos totais voláteis; TUR- Turbidez; Zn- Zinco; FDD - Fator de Diluição para *Daphnia*; FDBI- Fator de diluição para bactéria luminescente; TAG- Temperatura da água; TAR- Temperatura do ar.

A TABELA 8 apresenta o número de pontos e as variáveis físico-químicas com coeficiente de correlação maior que 0,70 e número superior a 5 pares de dados.

Percebe-se na TABELA 8, que das correlações consideradas para as estações RT01 e RT02, metade se referem às correlações naturalmente esperadas, como por exemplo a relação entre a Temperatura do ar e Temperatura da água, entre Sólidos totais e suas formas volátil e fixo (uma vez que no ensaio laboratorial são determinados de maneira complementar). A correlação entre DBO e Oxigênio dissolvido é de certa forma esperada, pois quanto maior o valor de Oxigênio dissolvido, menor a atividade de biodegradação de matéria orgânica e portanto menor a DBO.

Para a estação RT01, mais próximo às nascentes do Rio Toledo, a correlação entre Temperatura do ar e da água foi a menor, denotando que neste ponto o manancial se encontra mais protegido. A maior variabilidade e menor estabilidade dos dados são típicas de áreas de nascentes, onde o volume de água no leito do rio é menor, e a inércia térmica e química também são menos importantes. Este efeito é observado considerando-se a tendência de aumento da correlação entre a Temperatura do ar e da água de RT01 para RT03.

Na estação RT03, que recebe os efluentes orgânicos oriundos da área urbana de Toledo, percebe-se na água do rio uma maior correlação entre as variáveis associadas à presença de esgotos domésticos (*E. Coli*, Coliformes Termotolerantes, DBO, DQO, Condutividade elétrica e Turbidez).

Como o valor do Coeficiente de Correlação r (ou correlação linear de Pearson) reflete a porcentagem da variação de Y que é explicada pelo modelo de regressão linear, baixos valores de correlação (r), não indicam que não há correlação entre as variáveis, apenas que esta não é linear. Esta, é uma das evidências de que as informações ambientais dificilmente podem ser linearizadas, embora sejam interdependentes.

TABELA 8 – VARIÁVEIS CORRELACIONADAS COM $R > 0,70$ E NÚMERO DE DADOS DE CORRELAÇÃO $N > 6$ PARA OS ESTAÇÕES DE COLETA MONITORADAS NO RIO TOLEDO –PR.

| Ponto Amostral | Variáveis Correlacionadas | Número de Pares de Dados |
|----------------|--|--------------------------|
| RT01 | ST x STF (r = +0,97) | 11 |
| | DBO x OD (r = +0,83) | 7 |
| | ST x STV (r = +0,77) | 11 |
| | Cu x Zn (r = +0,71) | 11 |
| RT02 | ST x STF (r = +0,93) | 11 |
| | DQO x ST (r = +0,76) | 12 |
| | T água x T ar (r = +0,74) | 25 |
| | FTbl x Tar (r = +0,73) | 23 |
| RT03 | <i>E. coli</i> x Turb (r = +0,92) | 24 |
| | Cond x Turb (r = +0,86) | 22 |
| | DBO x <i>E. Coli</i> (r = +0,85) | 24 |
| | DBO x DQO (r = +0,83) | 24 |
| | <i>E coli</i> x Coli Total (r = +0,82) | 28 |
| | DQO X Turb (r = +0,80) | 24 |
| | DBO x Turb (r = +0,80) | 20 |
| | Coli Total x Turb (r = +0,80) | 24 |
| | T água x T ar (r = +0,78) | 26 |
| | ST x STF (r = +0,75) | 11 |
| | <i>E coli</i> x DQO (r = +0,75) | 28 |
| | ST x STV (r = +0,73) | 11 |
| RT01+RT02+RT03 | Conde x NTK (r = +0,93) | 62 |
| | <i>E. coli</i> x Turba (r = +0,90) | 63 |
| | ST x STF (r = +0,89) | 33 |
| | DQO x DBO (r = +0,85) | 52 |
| | Ptotal x Cond (r = +0,85) | 64 |
| | <i>E coli</i> x Coli Total (r = +0,80) | 74 |
| | ST x STV (r = +0,79) | 33 |
| | <i>E coli</i> x DBO (r = +0,79). | 53 |
| | Coli Total x Turb (r = +0,76) | 63 |
| | Cond x N amon (r = +0,76) | 53 |
| | NTK x Namon (r = +0,74) | 49 |
| | DBO x Turb (r = +0,73) | 44 |
| | DQO x Cond (r = +0,73) | 66 |
| | Coli Total x DBO (r = +0,70) | 53 |
| | Tagua x Tar (r = +0,70) | 70 |

LEGENDA:

Cu - Cobre; EC -Escherichia coli; CT - Coliformes totais; CON - Condutividade; DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; PT- Fósforo Total; NO₃- Nitrito; NO₂- Nitrato; NAM- Nitrogênio amoniacal ; NT- Nitrogênio total; OD- Oxigênio dissolvido; pH- Potencial hidrogeniônico; ST- Sólidos totais; STF- Sólidos totais fixos; STV- Sólidos totais voláteis; TUR- Turbidez; Zn - Zinco; FTd - Fator de Diluição para Daphnia; FTBl - Fator de diluição para bactéria luminescente; TAG- Temperatura da água; TAR- Temperatura do ar.

OBSERVAÇÃO: Em destaque as correlações naturalmente esperadas.

4.3 INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS.

4.3.1 Resíduos de agrotóxicos no Rio Toledo - PR

No presente estudo foram realizadas determinações cromatográficas para pesquisa de resíduos de agrotóxicos nas estações localizadas na área rural por onde passa o Rio Toledo (estações RT01 e RT02). As determinações laboratoriais para resíduos, para as três primeiras campanhas de amostragem realizadas entre novembro de 2003 e fevereiro de, 2004, foram realizadas no Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR. Após, as análises foram realizadas no laboratório do Instituto Ambiental do Paraná – IAP. O primeiro laboratório, apresentou a melhor qualidade nos níveis de detecção de resíduos e parâmetros ofertados do que o segundo (QUADRO 17). A mudança na condução dos estudos, ocorreu devido à restrição inesperada de recursos para a execução deste projeto que obrigou ao IAP (Instituição participante) a realizar as análises em seu próprio laboratório mesmo com limitação técnica em atender o limite de detecção que a legislação exige.

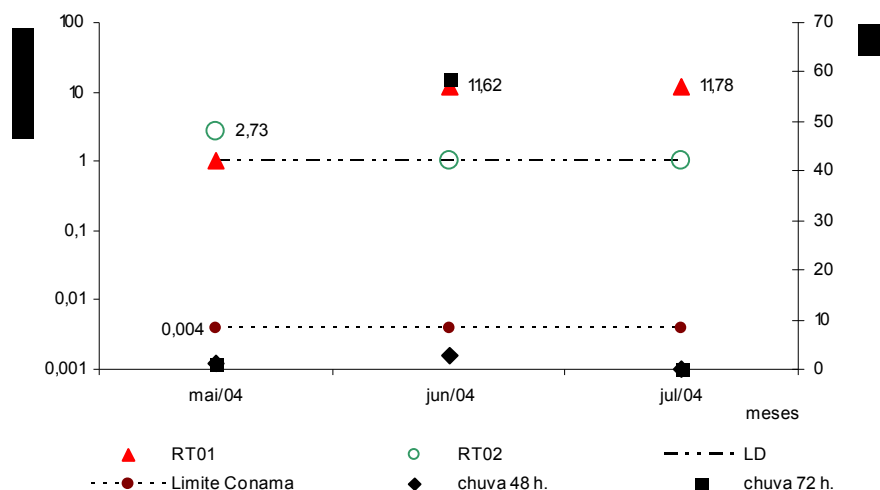
A detecção de resíduos de agrotóxicos na água do Rio Toledo pode ter sido prejudicada pelo nível de detecção utilizado nos equipamentos analíticos, parâmetros inadequados (conforme item 4.3.2), baixa frequência amostral e amostragem em ausência de chuva. Com estas limitações, não foi possível fazer inferências sobre a qualidade ambiental da bacia relativamente à contaminação por agrotóxicos. Mesmo assim, dentre os resíduos de agrotóxicos pesquisados no presente estudo, houve a detecção do inseticida organoclorado Endrin em três épocas amostragem (APÊNDICES 4 e 5). Este ingrediente ativo é um organoclorado proibido no Brasil desde 1985. De acordo com a FAO (2005), é pouco solúvel na água e sua forte adsorção ao solo torna a lixiviação pouco provável tornando baixa a sua mobilidade no solo. É resistente a biodegradação no solo (meia vida de quatro a quatorze anos). Nos sistemas aquáticos não sofre hidrólise, onde estará sujeito a fotodegradação para Cetoendrin, sendo pouco evaporado. Pequenas quantidades podem ser volatilizadas do solo ou serem carregadas por partículas de poeira. É significativamente bioacumulativo em organismos aquáticos (FAO, 2000). Dois eventos de contaminação ocorreram em meses subseqüentes em RT01, sendo 2910 e 2945 vezes mais

alto do que o limite estabelecido na Resolução Conama 357/2005, respectivamente. Na estação RT02, situada à jusante de RT01, o evento não foi simultâneo, foi anterior à determinação da contaminação em RT01, e ultrapassou o limite legal em 682 vezes.

Para explicar esta contaminação podem ser feitas inferências como: utilização na agropecuária de sobras de produto estocado em alguma propriedade rural, ou tratar-se de remanescentes do período em que o uso foi permitido ou ainda utilização de produtos contrabandeados. Para que tenha ocorrido contaminação é possível que tenha havido: deriva de produto durante a aplicação ou, lavagem de pulverizador contaminado ou de embalagem ou ainda, descarte de sobra de calda de pulverização ou produto, em algum córrego ou nascente afluente do Rio Toledo. Como este é raso nesta região, o efeito de diluição de qualquer substância é pequeno possibilitando a detecção de níveis altos de resíduos.

A situação descrita no QUADRO 17 e GRÁFICO 31, relaciona os teores de resíduo detectado, com o limite de detecção do laboratório, a ocorrência de chuvas na bacia hidrográfica e o limite máximo legal para rios classe 2, relacionado na Resolução CONAMA 020/2005.

GRÁFICO 31 – TEORES DE RESÍDUO DE ENDRIN ($\mu\text{g.L}^{-1}$) NAS ESTAÇÕES RT01 E RT02, NO RIO TOLEDO - PR, RELACIONADOS AO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) DO LABORATÓRIO, PLUVIOSIDADE (mm) NAS 24 E 48 H. ANTECEDENTES À COLETA E LIMITE MÁXIMO LEGAL ($\mu\text{g.L}^{-1}$) PARA RIOS CLASSE 2 DA RESOLUÇÃO CONAMA 020/2005.



QUADRO 17 – TEORES DE RESÍDUO DO AGROTÓXICO ORGANOCLORADO ENDRIN, PLUVIOSIDADE NA BACIA DO RIO TOLEDO - PR NAS ESTAÇÕES RT01 E RT02, COMPARADOS COM O LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005.

| Data de coleta | Pluviosidade (mm) ^a | | | Resíduo ($\mu\text{g.L}^{-1}$) detectado / estação | | Conama 357/2005 ($\mu\text{g.L}^{-1}$) |
|----------------|--------------------------------|-------------|-------------|--|--------------------|--|
| | Na coleta | 48 h. antes | 72 h. antes | RT01 | RT02 | |
| 27/05/04 | 0 | 2,8 | 58,6 | < 1 ^b | 2,73 | 0,004 |
| 24/06/04 | 0 | 1,2 | 1,2 | 11,62 | < 1,0 ^b | |
| 27/07/04 | 0 | 0 | 0 | 11,78 | < 1,0 ^b | |

Fonte: (a) SIMEPAR –PR.

(b) Limite de detecção do cromatógrafo do laboratório do IAP-PR.

Os ingredientes ativos dos agrotóxicos pesquisados na água do Rio Toledo nas estações de coletas situadas na área rural da bacia (RT01 e RT02) estão descritos no APÊNDICE 12.

4.3.2 Ingredientes ativos de agrotóxicos em produtos comerciais na região de Toledo – PR

Este item apresenta as informações compiladas a partir do Relatório de Comércio de Agrotóxicos da SEAB-PR, Núcleo Regional de Toledo, para o ano de 2004. Estes, são provenientes das informações coletadas por técnicos do Departamento de Fiscalização da SEAB-PR, juntamente ao comércio autorizado. Portanto, as informações mencionadas são provenientes de dados oficiais e não consideram outras formas de entrada de produtos na região pesquisada como, por exemplo, as importações de outras regiões do Paraná ou do país ou ainda o contrabando. É importante ressaltar que a sazonalidade da comercialização pode ser causada por conveniências econômicas do agricultor. Ainda, é importante ressaltar que os relatórios utilizados apresentam a informação indistintamente em Quilos ou Litros de produto comercial, não considerando a concentração dos ingredientes ativos nestes produtos. Portanto, quando da identificação dos ingredientes ativos contidos nos produtos comerciais, foram consideradas as mesmas unidades volumétricas do referido documento (Quilos ou Litros). Assim é necessário considerar na interpretação destes resultados, que os volumes mencionados não têm precisão absoluta, são apenas indicativos claros de volume.

As informações do QUADRO 18 e GRÁFICO 32 relativas à época de utilização dos produtos e ao volume, indicam que durante todo o ano, existe volume importante de

comercialização de agrotóxicos, sendo esta mais intensa nos período de primavera e verão, na região de Toledo – PR. Portanto, o estabelecimento de um programa de monitoramento do ambiente para detecção da presença de resíduos deveria ser intensificado nesta época.

Observando-se o QUADRO 18 e GRÁFICOS 32, pode-se inferir que os herbicidas são comprados ao longo de todo o ano em percentuais próximos. Já, os inseticidas são adquiridos em sua maioria entre a primavera e o verão, onde presumivelmente ocorre maior incidência de pragas nas lavouras, podendo-se considerar este período como mais importante para o estabelecimento de monitoramento desta classe. Para os fungicidas, como são adquiridos em sua maioria no inverno, primavera e verão, estas seriam as épocas de maior importância para o monitoramento da qualidade da água.

Relativamente ao volume de agrotóxicos/hectare/ano, na área do Núcleo Regional de Toledo, o QUADRO 18 apresenta informações simplificadas, uma vez que não considera os critérios agrônômicos. Assim, os herbicidas são aplicados em média no volume de 3,7 quilos ou litros/hectare/ano, seguidos pelos inseticidas (1,89 quilos ou litros/hectare/ano,o), espalhantes/adjuvante e reguladores (0,53 quilos ou litros/hectare/ano), fungicidas (0,53 quilos ou litros/hectare/ano). Esta informação nos permite inferir uma idéia de carga poluidora, proveniente do uso de agrotóxicos na região, e ainda, reforça a necessidade de aparelhar as entidades gestoras do meio ambiente para o monitoramento ambiental, principalmente para a classe dos herbicidas.

QUADRO 18 – QUANTIDADES DE PRODUTOS COMERCIALIZADOS POR CLASSE DE USO E PERCENTUAL, E VOLUME DE INGREDIENTES ATIVOS E COMBINAÇÕES DESTES UTILIZADOS NA REGIÃO DE TOLEDO – PR, NO ANO DE 2004 E COMPARAÇÃO COM O ANO DE 1984.

| CLASSE | Ano de 2004 ^B | | | | | | Ano de 1984 ^C |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| | 1º trim. | 2º trim. | 3º trim. | 4º trim. | Total/Classe | Volume/ha/ano ^B | Volume/ha/ano ^B |
| Herbicidas | 670 917 (26,5) | 519 138 (20,5) | 577 704 (22,8) | 766 861 (30,3%) | 2534620 (55,9) | 3,70 | 0,74 |
| Inseticidas | 626 716 (48,3) | 149 346 (11,5) | 184 289 (14,2) | 336 208 (25,9) | 1296559 (28,6) | 1,89 | 0,74 |
| Espalh./adjuv./ reguladores | 79 085 (21,6) | 28 480 (7,8) | 101 167 (27,7) | 156 598 (42,9) | 365330 (8,1) | 0,53 | não determinado |
| Fungicidas | 123 748 (38,8) | 37 062 (11,6) | 76 772 (24,1) | 81 350 (25,5) | 318 32 (7,0) | 0,05 | 0,43 |
| Não identificados | 1 783 (10,6) | 2 842 (16,9) | 3 048 (18,2) | 9 101 (54,3) | 16774 (0,4) | 0,02 | não determinado |
| Total / trimestre / geral | 1 502 249 (33,1) | 736 868 (16,3) | 942 980 (20,8) | 1 350 118 (29,8) | 4532215 | 6,62 | 1,82 |

FONTE: A - Informações extraídas e tabeladas a partir do relatório do comércio de agrotóxicos e banco de dados do Cadastro Estadual de Agrotóxicos (SEAB, 2005). C - FOWLER, *et al.* (1989).

Legenda: B – kg ou l (%);

O QUADRO 18 demonstra importante aumento na quantidade de produto

comercializado por hectare no ano de 2004 na região, em comparação com o levantamento realizado por FOWLER, *et al.* (1989), que teve a mesma base de dados para sua confecção.

Para o reconhecimento das causas desse aumento no comércio de agrotóxicos, estudos posteriores deveriam ser desenvolvidos, avaliando-se de forma sistêmica com os agricultores, conforme NIEWEGLOWSKI FILHO (2005):

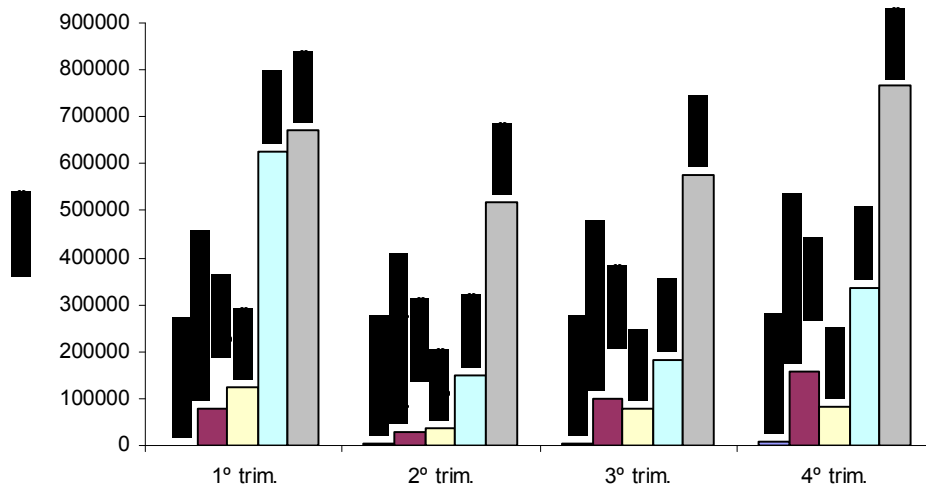
“as decisões do agricultor, que podem influenciar a conservação ambiental são ocasionadas por fatores específicos, como por exemplo, o tipo de cultura e as técnicas de manejo do solo incluindo o uso de fertilizantes e agrotóxicos. Estas decisões normalmente são baseadas nas melhores técnicas de manejo disponíveis nas condições locais, de forma que maximizem os retornos econômicos. No entanto, uma abordagem sistêmica da propriedade agrícola, considerando os fatores humanos que determinam o uso de técnicas mais ou menos agressivas ao meio ambiente deveria ser considerada, anteriormente ao julgamento e a proposição de mudanças para o agricultor.”

Neste tipo de estudo é necessário considerar as recomendações de RODRIGUES (1998 p. 3) que relaciona os princípios fundamentais sobre os quais há um grande consenso quanto às abordagens que deveriam ser feitas em estudos de contexto da inserção da propriedade rural nas pesquisas relacionadas a estas:

- Partir das condições reais dos agricultores para definir as ações/projetos de desenvolvimento;
- Fazer a abordagem sistêmica – global e sintética – dessa realidade;
- Tomar o sistema de produção como unidade básica de análise;
- Entender os níveis de organização, isto é, o funcionamento dos subsistemas e as suas inter-relações;
- Considerar a análise das práticas agrícolas como a base da compreensão dos sistemas de produção, o que significa considerar que os agricultores têm boas razões para fazer o que fazem;
- Valorizar o saber camponês e descobrir a racionalidade das suas ações;
- Buscar a coerência entre os objetivos das instituições e os objetivos dos agricultores;
- Adotar novos procedimentos, nos quais o agricultor é o ator central das mudanças técnicas e do processo de desenvolvimento;
- Incluir os agricultores na concepção, execução e avaliação dos projetos, posto que eles sejam os verdadeiros tomadores das decisões e sofrerão os riscos inerentes;
- Formar os agricultores e propiciar meios para que se organizem;
- Considerar mudanças técnicas e mudanças socioeconômicas como interdependentes;
- Considerar a necessidade de se ter políticas próprias às condições dos agricultores pobres;
- Considerar a dinâmica dos sistemas e as condições econômicas, ecológicas e técnicas da sua reprodução.

O GRÁFICO 32 demonstra a concentração de comércio de produtos no primeiro e último trimestre do ano de 2004, o que coincide com a época de preparo das áreas agrícolas para o plantio de verão, manutenção do mesmo e preparo para o plantio da “safrinha”, havendo redução no outono e inverno.

GRÁFICO 32 – DIFERENCIAL DE COMÉRCIO DE AGROTÓXICOS POR CLASSE DE USO, NA REGIÃO DE TOLEDO – PR, NO ANO DE 2004.



QUADRO 19 – CLASSE DE USO, NÚMERO DE INGREDIENTES ATIVOS E COMBINAÇÕES DESTES COMERCIALIZADOS NA REGIÃO DE TOLEDO - PR, ANALISADOS NA ÁGUA DO RIOTOLEDO – PR, N°. DE INDICADORES COM LIMITE NA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 E N°. DE INGREDIENTES ATIVOS ANALISAVEIS NOS LABORATÓRIOS.

| Classe | Ingredientes ativos + combinações ¹ (n°.) | i.a analisados (n°.) | Limite Conama 357/2005 (n°.) | Laboratórios (n°) | | |
|----------------------|--|----------------------|------------------------------|-------------------|---|----|
| | | | | A | B | C |
| Herbicidas | 50 | 12 | 6 | 3 | 0 | 26 |
| Inseticidas | 46 | 10 | 3 | 3 | 2 | 27 |
| Fungicidas | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24 |
| Espalhantes e outros | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Total | 156 | 23 | 9 | 6 | 2 | 77 |

1- Fonte: Informações extraídas e tabeladas a partir do relatório do comércio de agrotóxicos e banco de dados do Cadastro Estadual de Agrotóxicos (SEAB, 2005).

LABORATÓRIOS: DEPAM/IAP (A), SENAI (B) e TECPAR (C).

Relativamente à quantidade de ingredientes ativos de herbicidas comercializados no ano de 2004 na Regional de Toledo – SEAB-PR, foi constatado que esta classe de produtos corresponde a 55,9% do volume de agrotóxicos comercializados no ano de 2004 (QUADRO 18).

Em um total de 50 ingredientes ativos com propriedades herbicidas comercializados na região de Toledo-PR, (APÊNDICE 8), foram pesquisados em laboratório resíduos de 12 substâncias. O metabólito do Glifosato (AMPA), o ingrediente ativo Molinato e Pentaclorofenol não tiveram comércio na região em 2004, embora a presença de seus resíduos na água tenha

sido pesquisada. Este último está proibido no Brasil de acordo com NIEWEGLOWSKI FILHO (2004, p.23).

Dentre os ingredientes ativos de herbicidas listados no APÊNDICE 8, existem limites máximos explícitos na Resolução Conama 357/2005 apenas para seis (QUADRO 19), o que dificulta as atividades de monitoramento, por não se dispor de referencial legal com limites máximos permissíveis com vistas à proteção e conservação da vida aquática, conforme estabelece a referida norma. Ressalta-se que no caso dos compostos herbicidas, existem padrões máximos para os mais comercializados (Glifosato, Atrazina e 2,4-D).

No presente estudo foram analisados os três ingredientes ativos presentes nos herbicidas com maior comércio região (Glifosato, Atrazina e 2,4-D). Dentre estes, e o restante listados no APÊNDICE 8, o Instituto Ambiental do Paraná – IAP, entidade oficial responsável pelo monitoramento ambiental no Paraná, tem capacitação analítica para analisar apenas a Atrazina, Simazina e Ametrina em nível de detecção de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou seja, cinco vezes acima do limite exigido na legislação ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Por outro lado, apenas o laboratório do Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, possui condições técnicas para analisar em nível de detecção adequado, 26 dos 50 ingredientes ativos e combinações destes, comercializados na região (APÊNDICE 8 e QUADRO 19).

Os 46 ingredientes ativos de inseticidas correspondem a 28,6 % do volume de agrotóxicos comercializados no ano de 2004, na Região de Toledo – PR. O QUADRO 19 revela que Instituto Ambiental do Paraná – IAP, tem capacitação analítica para analisar três, o Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Centro de Tecnologia e Saneamento (SENAI-CETSAN) de analisar dois e o TECPAR, resíduos de 27 ingredientes ativos.

Dentre os ingredientes ativos de inseticidas listados no APÊNDICE 9, foram pesquisados nesse estudo, resíduos de 10 substâncias sendo: 3 piretróides, 18 organoclorados (inclusive metabólitos) e 10 organofosforados.

Para o grupo dos inseticidas organofosforados, o Dicofol, o Dissulfoton, o Malation, o Diclorvos e o Paration Etil, não foram oficialmente comercializados na região, mas foram pesquisados resíduos na água. Os dois últimos têm uso proibido no Paraná (NIEWEGLOWSKI FILHO, 2004 p.31 e 33). Para o grupo dos organofosforados o IAP tem seus equipamentos e métodos ajustados 250 vezes acima do limite máximo da Resolução Conama 357/2005. O TECPAR, uma vez acima e o SENAI-CETSAN atende com limite inferior ao estabelecido.

Para a pesquisa da presença de resíduos na água, na categoria dos inseticidas organoclorados, os três laboratórios consultados apresentam condição para realização de análise cromatográfica. No caso deste grupo químico, o IAP tem seus equipamentos e métodos ajustados 18 vezes acima do limite máximo da Resolução Conama 357/2005, o TECPAR 2,5 vezes, e o SENAI-CETSAN atende o limite estabelecido.

Dentre o volume de inseticidas comercializados na região, existe a importante indicação do uso de inseticidas biológicos como *Baculovirus anticarsia* (em sétima posição em volume) e *Bacillus thuringiensis* (APÊNDICE 9).

Dos 33 ingredientes ativos e metabólitos de inseticidas com resíduos pesquisados na água do Rio Toledo, 18 fazem parte da classe dos organoclorados, proibidos no Brasil (SEAB, 1987 p.22). Portanto, não aparecem nas listas de produtos agrotóxicos autorizados pela Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Paraná – SEAB- PR. Dentre os organoclorados, apenas o Endossulfan tem uso autorizado, sendo o terceiro componente presente nos produtos comercializados na região (APÊNDICE 9), o que torna coerente a detecção de resíduos deste ingrediente ativo na água de rios da Bacia Hidrográfica do Paraná III, conforme o QUADRO 11.

Relativamente à capacitação analítica, apenas um dos laboratórios avaliados tem condição para pesquisar 32 dos 46 ingredientes ativos e combinações destes, listados no APÊNDICE 9 e sintetizados no QUADRO 19. Ainda, dentre os cinco ingredientes ativos mais comercializados, o laboratório oficial (IAP) analisa apenas dois (Endossulfan e Paration), com limite de detecção acima do critério máximo da Resolução CONAMA 357/2005, respectivamente $0,056 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece limite máximo para apenas três ingredientes ativos, componentes dos 46 itens de inseticidas comercializados na região em 2004. Esse fato dificulta a avaliação dos resultados em atividades de monitoramento, por não se dispor de referencial legal para proteção e conservação da vida aquática conforme estabelece a referida norma (APÊNDICE 9 e QUADRO 19).

Não foram pesquisados na água do Rio Toledo – PR, ingredientes ativos pertencentes à classe dos fungicidas. Nesta, estão incluídos 48 ingredientes ativos, que foram comercializados na Região de Toledo – PR, e que correspondem a 7 % do volume de agrotóxicos comercializados no ano de 2004 (QUADRO 18).

Dentre os laboratórios consultados, apenas o TECPAR tem capacitação analítica para

24 ingredientes ativos presentes em fungicidas comercializados na referida Regional, Mesmo os mais vendidos não têm condição de serem analisadas por nenhum dos laboratórios pesquisados.

Para a classe dos fungicidas, com relação ao limite de detecção dos laboratórios oficialmente utilizados, em comparação com a legislação, nada pode ser comentado uma vez que nenhum dos 48 compostos listados no APÊNDICE 10, possui limite legal na Resolução CONAMA 357/2005, que é o referencial legal com limites para proteção e conservação da vida aquática.

Não foram pesquisados, na água do Rio Toledo, os ingredientes ativos da classe dos adjuvantes, espalhantes e reguladores do crescimento. Para este grupo, o volume de produtos comercializados na região em 2004 representou 8,1% em volume sobre o total (QUADRO 19 e APÊNDICE 11). Relativamente à pesquisa de resíduos na água, existe hoje disponível a possibilidade da determinação cromatográfica de Hidrocarbonetos Totais, de compostos do grupo dos solventes ou hidrocarbonetos aromáticos, os quais poderiam estar contidos nesta classe de produtos, mas a propriedade desta informação necessita ser desenvolvida. Não é rotina de monitoramento a pesquisa destes compostos como contaminantes de áreas agrícolas. Já, em áreas urbanas este tipo de análise tem sido utilizada, e relacionada à poluição por derivados de petróleo (combustíveis e acidentes ambientais).

Tendo em vista os teores máximos de resíduos estabelecidos na Resolução Conama 357/2005, em comparação com os limites de detecção oferecidos por três laboratórios de Curitiba, ficou evidente que o Instituto Ambiental do Paraná tem dificuldades no atendimento dos padrões legais estabelecidos, em caso de monitoramento da qualidade da água rotineiro ou atendimento a acidentes com produtos agrotóxicos. Os limites máximos legais estabelecidos na legislação, se comparados com a capacitação analítica dos laboratórios estão apresentadas nos APÊNDICES 8, 9, 10 e 11, e resumidas no QUADRO 19. Este fato demonstra a necessidade de aprimoramento metodológico ou de equipamentos, principalmente no laboratório oficial, que não apresenta limite de detecção equipamentos ou métodos compatíveis com o atendimento dos padrões da Resolução Conama 357/2005.

No QUADRO 19, dos 156 ingredientes ativos ou combinação destes, contabilizados como tendo sido comercializadas na Regional de Toledo da SEAB-PR, foram pesquisados resíduos de 23 compostos. Comparando-se a lista do QUADRO 19 e APÊNDICES 8, 9, 10 e 11

com a Resolução Conama 357/2005, é possível verificar que existe limite legal apenas para nove ingredientes ativos. Ficou assim caracterizada a discrepância existente entre a realidade do uso fitossanitário produtos no campo e os critérios legais estabelecidos.

Preterindo-se às questões já apresentadas na revisão deste trabalho referentes às questões ecotoxicológicas e físico-químicas dos produtos no solo e na água, na forma de proposta, foi possível hierarquizar no QUADRO 20 os maiores volumes de ingredientes ativos ou combinações destes comercializados. Considerou-se empiricamente como significativo e portanto de importância no monitoramento ambiental da bacia hidrográfica somente produtos comercializados em volume acima de 50 Toneladas. Assim, indicou-se no QUADRO 20 pelo menos 18 ingredientes ativos, a serem objeto de possível monitoramento na água dos rios e lagos da região da Bacia do Paraná III, na qual está inserido o Rio Toledo.

QUADRO 20 – INGREDIENTES ATIVOS E COMBINAÇÕES DESTES EM PRODUTOS COMERCIALIZADOS EM VOLUME ACIMA DE 50 TON. NA REGIONAL DE TOLEDO - SEAB/PR.

| Ingredientes ativos | Classe Uso | Classe Toxicológica | kg ou litro |
|--|------------|---------------------|-------------|
| 1. Glifosato | H | IV | 1 350 249 |
| 2. Metamidofós | I | II | 499838 |
| 3. Óleo mineral | ADJ/ESP | IV | 199499 |
| 4. Atrazina | H | III | 193531 |
| 5. Monocrotofós | I | I | 146998 |
| 6. Epoxiconazol + piraclostrobina | F | II | 122689 |
| 7. 2,4 D | H | I | 104140 |
| 8. Endossulfan ($\alpha + \beta$ +sulfato) | I | I | 89337 |
| 9. Óleo vegetal | ADJ/ESP | IV | 80303 |
| 10. Paraquat | H | II | 79921 |
| 11. Fomesafen | H | I | 77126 |
| 12. Metomil | I | I | 69075 |
| 13. Fluasifop butílico + fomezafen | H | II | 61383 |
| 14. Nonil fenol polietanol+ sal de sódio dodecil benzeno sulfônico | ADJ/ESP | IV | 58157 |
| 15. Óleo mineral parafínico | ADJ/ESP | IV | 53207 |
| 16. Tebixonazol | F | III | 51519 |
| 17. Paration metílico | I | I | 51791 |
| 18. Lufenuron | I | IV | 50552 |

Fonte: Informações extraídas e tabeladas a partir do relatório do comércio de agrotóxicos e banco de dados do cadastro estadual de agrotóxicos (SEAB, 2005).

H –herbicida I – Inseticida F- fungicida ADJ/ESP- Adjuvante ou espessante.

Se a proposta do QUADRO 20 for comparada com os resultados obtidos na pesquisa do IBGE (2006) no QUADRO 10, foi possível concluir a coerência desse trabalho, uma vez que

os grupos químicos listados em ambos são os mesmos. Ainda, comparando com FOWLER, *et al.* (1989), se repetem na listagem dos 10 produtos comerciais mais vendidos, os ingredientes ativos Monocrotofós, Paration Metílico, Endossulfan, 2,4-D amina, Glifosato e Paraquat. Muitas inferências poderiam ser feitas na discussão dos motivos da manutenção ou mudanças nos padrões de uso de agrotóxicos em uma região, o que não foi objeto dessa pesquisa.

Dentre os laboratórios, o IAP, responsável legal pelo monitoramento da qualidade da água, apresentou condições para analisar resíduos de seis ingredientes ativos, o que é insignificante, tanto pelo motivo de que os limites de detecção se apresentaram acima do máximo requerido pela norma, quanto disparidade existente com a realidade local, relativamente à utilização de agrotóxicos pela agricultura da região estudada, e também por inferência, de todo o Estado do Paraná.

5 CONCLUSÕES

- Das variáveis físico-químicas e biológicas monitoradas, são sensíveis para diferenciar os estímulos da ocupação rural e urbana na bacia hidrográfica do Rio Toledo apenas a Condutividade elétrica, Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio;
- para representar as alterações apenas da ocupação urbana no Rio Toledo, as variáveis com sensibilidade suficiente são: Coliformes Termotolerantes, Condutividade elétrica, DBO, DQO, Fósforo Total, Nitritos, Nitratos, Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Total Kjeldahl, Oxigênio Dissolvido, Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis;
- as variáveis *E.coli*, Cobre, Zinco, pH, Turbidez, Toxicidade aguda para bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, e Temperatura da amostra não se mostraram sensíveis para diferenciar às alterações da qualidade das águas do Rio Toledo provocadas pelo uso urbano ou rural;
- a incorporação de nutrientes ao Rio Toledo (compostos de Nitrogênio e Fósforo) é mais importante à jusante da cidade de Toledo, situada entre as estações RT02 e RT03, do que a contribuição agrícola observada entre RT01 e RT02;
- os dados ambientais não podem ser linearizados, pois a análise através da matriz de Correlação de Pearson mostra que a grande maioria, mais de 90%, das correlações entre as variáveis monitoradas é baixa ($r < 0,70$);
- nas estações de coleta onde o volume de água no leito do rio é menor (RT01 e RT02), observa-se maior variabilidade e menor estabilidade dos dados, típicas de áreas de nascentes uma vez que a inércia térmica e química também é menos importante;
- os indicadores físico-químicos, ecotoxicológicos e microbiológicos utilizados demonstram que a poluição causada pelo meio rural (estações RT01 e RT02), em situação de estiagem, no Rio Toledo, foi insignificante se comparada com a poluição provocada pela área urbana refletida na estação RT03 (jusante da cidade de Toledo);

- foi detectado o ingrediente ativo Endrin, um organoclorado proibido, o que demonstra a importância da continuidade do monitoramento, mesmo de produtos banidos do mercado;
- o levantamento do volume e ingredientes ativos comercializados na região de Toledo -PR, demonstra que o órgão oficial responsável e mesmo outros laboratórios, não têm capacitação em nível de detecção e ofertas analíticas de ingredientes ativos, para monitorar a presença de resíduos de agrotóxicos no ambiente, levando em conta a realidade local de uso destes insumos.
- ficou caracterizado o conflito entre a realidade efetiva de uso de agrotóxicos e os critérios legais estabelecidos na Resolução Conama 357/2005 pois esta não apresenta limites máximos aceitáveis na água, para os ingredientes ativos mais utilizados na atividade agrícola na Região do Rio Toledo.
- o processamento de informações secundárias, como o caso do comércio de agrotóxicos, auxilia no diagnóstico efetivo da realidade local, determinando indicadores importantes para o monitoramento ambiental;

6 RECOMENDAÇÕES

- ⇒ Realizar a análise das séries temporais nas estações de coleta considerando-se a carga poluente obtida pela multiplicação da concentração das variáveis monitoradas pela vazão do rio. Com isso, espera-se que o efeito da diluição provocado pelas bacias hidrográficas incrementais do Rio Toledo sejam compensados nos resultados;
- ⇒ continuar o monitoramento no atual modelo e efetuar novos estudos estatísticos para verificar a repetição dos resultados do presente estudo, com ênfase nas variáveis sensíveis: Condutividade elétrica, Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio;
- ⇒ realizar coletas de amostras em situações de chuva para medir a interferência da água de escoamento superficial na qualidade da água da bacia hidrográfica;
- ⇒ sistematizar a coleta de informações de forma anual ou semestral, sobre o comércio de agrotóxicos na região, por meio da construção de um banco de dados específico compatível com Sistema Geográfico de Informações – SIG, de forma a prover as instituições oficiais e ao público informações sobre o uso de produtos agrotóxicos;
- ⇒ determinar as peculiaridades locais relativas ao uso da água na condução das atividades agropecuárias;
- ⇒ realizar na bacia hidrográfica do Rio Toledo, avaliação da forma como a agricultura é conduzida na bacia, para compreender todos os aspectos sociais, econômicos e culturais para auxiliar na proposição de mudanças se for o caso, levando-se em conta os aspectos atinentes especificamente à população local e do entorno;
- ⇒ estudar o comportamento dos espalhantes adesivos, coadjuvantes e fungicidas, pois estes também apresentam volume de comercialização importante;
- ⇒ determinar quantitativamente os adubos (nitrogenados, fosfatados entre outros) de forma a melhor caracterizar os riscos de contaminação inerentes a estes compostos.
- ⇒ Realizar amostragens no sedimento do rio com a finalidade de verificar a composição do

mesmo, retenção de substâncias orgânicas e inorgânicas e toxicidade da água intersticial.

REFERÊNCIAS

- 1 ALLEONI, L.R.F. Principais atributos dos solos relacionados à dinâmica de defensivos. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO – ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, 2002, Piracicaba. **Simpósio**. ESALQ, 2002. P. 6-22.
- 2 ANDREOLI, C.V.; HOPPEN, C.; MARÇAL REGO. Avaliação dos níveis de agrotóxicos encontrados na água de abastecimento nas regiões de Curitiba e Londrina. Separata de: **SANARE**. Curitiba, v.12, n,12, p. 16-25. 1999.
- 3 ANGELO, H. , CASTRO, L.H.R, HOSOKAWA, R.T.H. **Metodologia para definir grupos homogêneos de propriedades rurais com cobertura florestal**. IPEF, n.36, p51-56, ago.1987. Disponível em <http://www.ipef.br/publicações/scientia7nr36/cap07.pdf> acesso em 01 de agosto de 2005.
- 4 APHA (American Public Health Association); AWWA (American water works Association); WEF (Water Environment federation). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington – DC: APHA. 1998.
- 5 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea). 2 ed. Rio de Janeiro. 2004.
- 6 BERTOL, O.J. **Contaminação da água de escoamento superficial e da água percolada pelo efeito de adubação mineral e adubação orgânica em sistema de semeadura direta**. Curitiba, 2005. 209 f. Tese (Doutorado) em Ciências Florestais – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.
- 7 BERTOL, I.; GUADAGNIN, J.C.; CASSOL, P.C.; AMARAL, A.J.; BARBOSA, F.T. Perdas de fósforo e potássio por erosão hídrica em um inceptisol sob chuva natural. **R. Bras. Ci. Solo.**, 28: p. 485-494, 2004.
- 8 BOLLMANN, H; NIEWEGLOWSKI A.M.A.; SILVA, E.M.F.M. da; DIAS, L.N. In: INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Monitoramento da qualidade das águas dos rios da bacia do Alto Iguaçu no período de 1992 a 2005**. Curitiba, 2005. p.72.
- 9 BOLLMANN, H. A., CARNEIRO, C., PEGORINI, E. S. Qualidade da água e dinâmica de nutrientes. In: ANDREOLI, C.V., CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Curitiba: Sanepar, 2005. p. 215-270.
- 10 BOLLMANN, H.A. **Relação da densidade populacional sobre variáveis de qualidade físico-química das águas superficiais em microbacias hidrográficas urbanas sem cobertura sanitária em Porto Alegre –RS**. Porto Alegre, 2003. 159f. Tese (doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia dos Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 11 TOMM, I. **Avaliação da qualidade da água do Rio Toledo (Toledo – Paraná) através de macroinvertebrados bentônicos**. Florianópolis, 2001. 224 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção, Gestão da Qualidade Ambiental) – Engenharia da Produção e Sistemas da Qualidade Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 12 BOLLMANN, H.; MOTTA MARQUES, D. da. Bases para a Estruturação de Indicadores da Qualidade da Água. Separata de: **Revista Brasileira de Recursos Hídricos - RBRH**, v. 5, n.1, p. 37-60, 2000.
- 13 BRANDENBURG, A. Sistemas de produção: conceitos, metodologias e aplicações. In: DONI FILHO, L ; TOMMASINO, H. ; BRANDENBURG, A. (Ed.). **Seminário sobre**

- sistemas de produção: conceitos, metodologias e aplicações.** Curitiba: UFPR, 1999. p. iii – vi.
- 14 BRASIL. **Res35705(1).pdf**. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Disponível em : <http://www.mma.gov.br/port/Conama/> acesso em 15 set. 2005.
 - 15 ----- . CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. **Resolução nº. 20 de 18 de junho de 1986**. In: PARANÁ. SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE.COORDENADORIA DE DEFESA DO MEIO AMBIENTE. **Coletânea de legislação Federal e Estadual**. Curitiba, 1990. 536p.
 - 16 BRITISH COLUMBIA (Canadá). **Guidelines for Interpreting Water Quality Data : Versão 1.0**, 1998. Disponível em: <http://srmwww.gov.bc.ca/risc/pubs/aquatic/interp/interp-01.htm> Acesso em 01 out. 2005.
 - 17 CALIFORNIA (Estados Unidos). Office of Environmental Health Hazard Assessment / California Environmental Protection Agency. **Public Health Goal for Methoxychlor in Drinking Water**. Office of Environmental Health Hazard Assessment / California Environmental Protection Agency. California. 1999, 5p.
 - 18 CALIFORNIA (Estados Unidos). Environmental Monitoring Branch / Department of Pesticide Regulation. **Environmental Fate of Metolachlor**. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/metolachlor.pdf> Acesso em 05 mai 2006.
 - 19 CAMPBELL, D.T; STANLEY, J.C. **Delineamentos experimentais e quase experimentais de pesquisa**. Ed. da Universidade/USP. São Paulo. 1979, 138p.
 - 20 CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A. P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in brazilian latosols. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v.34, n. 3-4, 2003.
 - 21 CANADA (New Brunswick Water/Economy Agreement). **Monitoring Surface Water Quality – A Guide for Citizens, Students and Communities in Atlantic Canada**. New Brunswick: / Environment Canada. 1994. 76 p.
 - 22 CANADÁ. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian water quality guidelines for the protection aquatic life: Introduction**. In: Canadian Environmental Quality Guidelines. Winnipeg, 1999. p.159.
 - 23 ----- . **Canadian water quality guidelines for the protection aquatic life: Nitrate ion**. In: Canadian Water environmental quality guideline. Winnipeg, 1999. p.7.
 - 24 CANADÁ. **e5_001.pdf**. Canadian Water Quality Guidelines for the protection of aquatic life - Summary table. 2002. Disponível em: <http://www.ecgc.ca> Acesso em: 05 mar 2005.
 - 25 CASSOL, E.A.; LIMA, V.S. Erosão em entressulcos sob diferentes tipos de preparo e manejo de solo. **Pesq. Agrop Brasileira**, 38 p. 117-124, 2003
 - 26 CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Variáveis de Qualidade das águas**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp> Acesso em: 10 out. 2005.
 - 27 ----- . Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo. CETESB. 73 p.

- 28 COGO, N.P.; LEVIEN, R.; SCHWARZ, R.A. Perda de solo e água por erosão hídrica influenciadas por métodos de preparo, classes de declive e níveis de fertilidade do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 27: p. 743-753, 2003.
- 29 CRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia**. São Paulo. Edgard Blucher. 29 ed, 1980.
- 30 CHEVALLIER, P. **Aquisição e processamento de dados**. In: Hidrologia (Org. TUCCI, C.E.M), 2 Ed., Ed. da Universidade/UFRS, Porto Alegre, 2003, 159p.
- 31 D'ANGELO, E., REDDY, K.R. Effect of aerobic and anaerobic conditions on chlorophenol sorption in wetland soils. **Soil Science Society of America Journal**., v. 67, p. 787-794, 1992. Disponível em: <<http://soil.scijournals.org/cgi/content/full/67/3/787>> Acesso em 01 nov. 2005.
- 32 DERISIO, J.C. Introdução ao controle da poluição ambiental. In: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Curso de Gestão Ambiental e Monitoramento da Qualidade da Água : Textos de referência**. Brasília: MMA, 2001. p.37-81.
- 33 EMBRAPA. **Tabela Periódica dos Herbicidas**. Londrina, 2004.
- 34 EXTOTOXNET. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Dicofol**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 01 nov. 2005.
- 35 _____. **Pesticide information profiles: DDT**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/methoxyc.htm>> Acesso em 01 nov. 2005.
- 36 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Methoxychlor**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/methoxyc.htm>> Acesso em 01 nov. 2005.
- 37 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Glyphosate**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/glyphosa.htm>> Acesso em 02 out. 2003.
- 38 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Endossulfan**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 01 mai. 2006.
- 39 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Chlorpyrifos**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 03 mai. 2006.
- 40 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Chlordane**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 04 mai. 2006.
- 41 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Bentazon**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 05 mai. 2006.
- 42 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Atrazine**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 05 mai. 2006.
- 43 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Alachlor**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 05mai. 2006.
- 44 _____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Metolachlor**. In: EXTOTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extotoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 05 mai. 2006.

- 45 _____ . Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Molinate**. In: EXTOWNET. 1996. Disponível em: <<http://extownet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 06 mai. 2006.
- 46 _____ . Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Pendimethalin**. In: EXTOWNET. 1996. Disponível em: <<http://extownet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 06 mai. 2006.
- 47 _____ . Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Trifluralin**. In: EXTOWNET. 1996. Disponível em: <<http://extownet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 07 mai. 2006.
- 48 _____ . Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: 2,4-D**. In: EXTOWNET. 1996. Disponível em: <<http://extownet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 08 mai. 2006.
- 49 _____ . Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Cypermethrin**. In: EXTOWNET. 1996. Disponível em: <<http://extownet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 08 mai. 2006.
- 50 _____ . Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Permethrin**. In: EXTOWNET. 1996. Disponível em: <<http://extownet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 08 mai. 2006.
- 51 _____ . Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Delthamethrin**. In: EXTOWNET. 1995. Disponível em: <<http://extownet.orst.edu/pips/dicofol.htm>> Acesso em 12 jun. 2006.
- 52 FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Assessing soil contamination. A reference manual**. Roma: FAO, 2000. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/003/X2570E00.htm>> Acesso em: 30 set. 2005.
- 53 _____. **Control of water pollution from agriculture – FAO – Irrigation and drainage paper 55**. Roma: FAO, 1996. 75p. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/W2598E/W2598E00.htm>> Acesso em: 01 jul. 2003.
- 54 FATMA. Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina. **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados à águas correntes. Parte I: Características gerais, nutrientes, elementos-traço e substâncias nocivas inorgânicas, características biológicas**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 1998 p.108.
- 55 FOWLER, R.B.; NIEWEGLOWSKI, A.M.; MEDEIROS, M.L.M.B. **Levantamento quantitativo e qualitativo dos ingredientes ativos de agrotóxicos utilizados e das principais culturas agrícolas nas bacias hidrográficas do Paraná no ano de 1984**. Curitiba: SUREHMA. 1989. 95p.
- 56 GUILHERME, L.R.G., MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L. Elementos traço em solos, sedimentos e águas. Separata de : **Topicos de Ci. Solo**, 4: 345-390, 2005.
- 57 IBGE. **Perfil dos municípios brasileiros – meio ambiente 2002**. IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/munic_meio_ambiente_2002/index.htm> acesso em : 25 ago.2005.
- 58 _____. **Uso de agrotóxicos no Estado do Paraná: safra 1998/1999**. IBGE. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/inc_pesquisa.shtm> acesso em : 25 jul. 2005.
- 59 INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ a. **PT041-DAA: Determinação de Nitrogênio Amoniacal**. Rev.03. Curitiba, 2002.
- 60 INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ – IAP. **Informação técnica IAP/DEPAM n. 01 de**

- 15 de janeiro de 2003.** Dispõe sobre a contaminação de rios paranaenses por resíduos de herbicida 2,4-D. Relator: Maria Lúcia Biscaia de Medeiros. Não publicado.
- 61 _____ b. **PT239- DAA:** Determinação de Temperatura . Rev.02. Curitiba, 2002.
- 62 INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ a. **PT243-DAA:** Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio. Rev.07. Curitiba, 2004.
- 63 _____ b. **PT123-DAA:** Determinação da Demanda Química de Oxigênio. Rev.07. Curitiba, 2004.
- 64 _____ c. **PT250-DAA:** Determinação de Fósforo Total. Rev.04. Curitiba, 2004.
- 65 _____ d. **PT065-DAA:** Determinação de Nitrato. Rev.08. Curitiba, 2004.
- 66 _____ e. **PT019-DAA:** Determinação de Nitrito. Rev.06. Curitiba, 2004.
- 67 _____ f. **PT017-DAA:** Determinação de Nitrogênio Kjeldahl e orgânico. Rev.06. Curitiba, 2004.
- 68 _____ g. **PT0125- DAA:** Determinação de pH. Rev.05. Curitiba, 2004.
- 69 _____ h. **PT034- DAA:** Determinação de Sólidos dissolvidos. Rev.05. Curitiba, 2004.
- 70 _____ i. **PT127- DAA:** Determinação da Turbidez. Rev.04. Curitiba, 2004.
- 71 _____ j. **PT118- DAA:** Determinação de Coliformes Termotolerantes, Fecal e *E. coli* . Rev.09. Curitiba, 2004. .
- 72 _____ k. **PT185-DPQ:** Teste de Toxicidade Aguda – Inibição da luminescência em *Vibrio fischeri* . Rev.02. Curitiba, 2004.
- 73 _____ l. **PT067- DAA:** Determinação de Oxigênio Dissolvido por Iodometria. Rev.05. Curitiba, 2004.
- 74 _____ m. **PT180-DEA:** Operação de Medidor de Oxigênio OXI 196. Rev.05. Curitiba, 2004.
- 75 _____ n. **PT331- DAA:** Determinação de Compostos Orgânicos Semivoláteis. Rev.00. Curitiba, 2004.
- 76 _____ o. **PT169-DEA:** Coleta de Amostras de Água. Curitiba, 2004.
- 77 INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ a. **PT100-DAA:** Determinação de Al, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni , Zn e Ag* em águas. Rev. 08. Curitiba, 2005.
- 78 _____ b. **PT184-DPQ:** Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia magna*. Rev.11. Curitiba, 2005.
- 79 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11348-1.** Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) – Part 1: Method using freshly prepared bacteria. 1 ed. Genève. 1998.
- 80 INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ; ITAIPU BINACIONAL. **Projeto Monitoramento da Qualidade das águas de afluentes da margem esquerda do reservatório de Itaipu, Paraná, Brasil – Período de 08 a 20 de novembro de 2004.** Curitiba: Contrato IAP/ITAIPU BINACIONAL. 2004. 84p.
- 81 INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ; ITAIPU BINACIONAL. **Projeto Monitoramento da Qualidade das águas de afluentes da margem esquerda do reservatório de Itaipu, Paraná, Brasil – Período de 12 a 26 de fevereiro de 2005.** Curitiba: Contrato IAP/ITAIPU BINACIONAL. 2004. 38p.
- 82 INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ; ITAIPU BINACIONAL. **Projeto Monitoramento da Qualidade das águas de rios e afluentes da margem esquerda do reservatório de Itaipu, Paraná, Brasil – Período de 23 de agosto a 03 de setembro de 2005.** Curitiba:

- Contrato IAP/ITAIPU BINACIONAL. 2005. 38p.
- 83 KAMRIN, M. A. **Pesticides profiles – Toxicity and environmental impact and fate**. New York: Lewis publishers, 1997. 693p.
- 84 KNIE, J.L.W , LOPES, E.W.B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004. 289 p.
- 85 LANG, C.R.; ANDRADE, A.A.; LOMAN, E.; FONTE, J.R. da. **Mecanismos de ação dos herbicidas – biologia, controle e resistência das plantas daninhas –impacto ambiental dos herbicidas**. Curitiba, 2003, p?. Trabalho acadêmico (Disciplina de Matologia) – Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.
- 86 LAVORENTTI, A. Remobilização e transporte de resíduos ligados de pesticidas ao solo. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO., 2002, Piracicaba; **Simpósio**. ESALQ, 2002. P. 70-78.
- 87 McNEELY, R.N., NEIMANIS, V.P., DWYER, L. **Water Quality Sourcebook. A Guide to Water Quality Parameters**. Ottawa: Environment Canada, 1979. 90 p.
- 88 MARQUES, R., SOUZA, L. C de. Matas ciliares e áreas de recarga hídrica. In: ANDREOLI, C.V., CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Curitiba: Sanepar, 2005. p.161-188.
- 89 MOITA NETO, J.M. **Estatística multivariada. Uma visão didático-metodológica**. Disponível em <http://www.criticanarede.com/cien_estatistica.html> Acesso em: 01 ago. 2005.
- 90 MOREIRA, I.C.O.; MATTIAS, J.A.; CERETTA, C.A.; GIROTTO, E.; POCOJESKI, E.; TRENTIN, E.E. **fs227.pdf**. Cobre, Zinco e Manganês em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em microbacias hidrográficas de Santa Catarina. Disponível em <<http://www.ufsm.br/ppgcs/congressos/Fertbio2004/fs227.pdf>>.
- 91 MOTTA, A.C.; DIONÍSIO, J.A. **Considerações gerais sobre o uso de esterco de suínos**. Curitiba, 200[]. UFPR, Setor de Ciências Agrárias, Depto. de solos.
- 92 NAKANO, O.; CASADEI BATISTA, G. **Noções básicas sobre pragas e métodos para seu controle – Módulo 4.1**. Brasília: Associação Brasileira de educação Agrícola Superior – ABEAS. 1988. p.63.
- 93 NIEWEGLOWSKI FILHO, M. **Manual técnico de defesa sanitária vegetal**. Apostila de aula na UFPR, Curitiba, 2003.
- 94 NIEWEGLOWSKI FILHO, M. **Indicadores sociais e fitossanitários como apoio no gerenciamento de questões agrárias**. Curitiba, 2005. 171f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de pós-graduação em agronomia, Produção vegetal, Universidade Federal do Paraná.
- 95 NIEWEGLOWSKI, A. M. A.; SILVA, BOSA, M. T. N, FABRÍCIO FILHO, J. A., LEMIESZEK, M. B., TERRA, N. R., KNIE, J. **Manual de métodos para avaliação da toxicidade..** Programa de impactos ambientais de barragens – PIAB/GTZ, 1997.v.1, p.102.
- 96 NIEWEGLOWSKI, A. M. A.; SILVA, E. M. F. M.; KNIE, J. **Importância dos parâmetros ecotoxicológicos em estudos ambientais**. In: PARANÁ. SUPERINTENDÊNCIA DOS RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE- SUREHMA & DEUTSCHE GESELLSCHAFT FUR TECHNISCHE ZUZAMEMMARBEIT – GTZ (GmbH). **Manual de Avaliação de Impactos Ambientais**. Curitiba: SEMA/IAP/GTZ. 3 ed. Suplemento 3. 1999.
- 97 PANNA. PESTICIDE ACTION NETWORK NORTH AMERICA. **Physical properties of pesticides**. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref_waterair1.html> Acesso

- em: 08 mai. 2006.
- 98 PARANÁ. GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. **Agrotóxicos , coletânea sobre situação no Paraná**. Curitiba. GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. 1992. 94p.
 - 99 PARANÁ. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE. **Coletânea de legislação ambiental**. Curitiba. GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. 1996.
 - 100 PNMA II - PROGRAMA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE II. **Monitoramento da Qualidade da água**. Curitiba : Ministério do Meio Ambiente, 2002. 64p.
 - 101 PARO, D. Unesco elege ação no Paraná como modelo. **Gazeta do Povo**, Curitiba, 13 ago. 2005.
 - 102 PORTO, M., BRANCO, S., LUCA, S. Caracterização da Qualidade da água. In: **Hidrologia Ambiental**. Porto Alegre: ABRH, 1992. P27-66.
 - 103 PRATA, F. **Comportamento do Glifosato no solo e deslocamento miscível de Atrazina**. Piracicaba, 2002. 148 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
 - 104 PRATA, F.; LAVORENTTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO., 2002, Piracicaba;. **Simpósio**. ESALQ, 2002. P. 57-67.
 - 105 REGITANO, J.B. Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO., 2002, Piracicaba. **Simpósio**. ESALQ, 2002. p. 40-50.
 - 106 REISDORFER LANG, C.; ALFARO ANDRADE, A.; LOMAN, E.; FONTE, J. R. da. **Mecanismos de ação dos herbicidas – biologia, controle e resistência de plantas daninhas e impacto ambiental dos herbicidas**. Trabalho de Pós-graduação (Disciplina de Matologia) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Departamento de fitotecnia e fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 2003.
 - 107 RODRIGUES, S. G. **Avaliação de impactos ambientais em projetos de pesquisa: fundamentos, princípios e introdução à metodologia**. Jaguariúna, EMBRAPA, p. 66, 1998.
 - 108 SALBEGO, A., TUCCI, C.E.M. **Ciclo hidrológico e bacia hidrográfica**. Porto Alegre, 2003.17f. Trabalho de Pós-graduação (Disciplina Hidrologia I) – Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em:<<http://www.funpar.br/pnma/documentotecnico.htm>> Acesso em 20 set. 2005.
 - 109 SANEPAR. **Relatório de paralisação da ETA, período de 1999 a 2001**. Toledo: Sanepar, 2001. Relatório técnico não publicado.
 - 110 SEAB. **Manual do procedimento na fiscalização do comércio e uso de agrotóxicos**. Curitiba. 1987. 26 p. + anexos.
 - 111 SEAB. **Comercialização de Agrotóxicos 2004 – N. R. Toledo**. Toledo, 2005. Arquivo do Departamento de Fiscalização da SEAB-PR, Núcleo Regional de Toledo.
 - 112 SEAB. **Área agricultável**. Toledo, 2006. Arquivo do Núcleo Regional de Toledo. Toledo, 2006.
 - 113 SEMA. **Enquadramento dos cursos d'água do Estado do Paraná**. Curitiba, 1992. 41p.
 - 114 SEMA. **Zoneamento Ecológico e Econômico do Paraná**. Disponível em: <www.pr.gov.br/meioambiente/index.shtml> Acesso em: 26 jun. 2006.
 - 115 SOLUÇÕES EM MEIO AMBIENTE – SOMA & DM CONSTRUTORA DE OBRAS. **PCH São Francisco**. Curitiba: SOMA & DM, 2002. 72p. (Relatório de Impacto Ambiental).
 - 116 SOUZA, M.L.P.; MOTA, A.C.; DIONÍSIO, J.A.; FOWLER, R.B.; BLEY JR, C.J.

- Potencialidade, aspectos ambientais e riscos associados à disposição final de esterco suíno líquido em terras das regiões oeste e sudoeste do Paraná. In: **Manual de gestão ambiental na suinocultura**. Curitiba. 2004, p.71-164.
- 117 SUDEHRSA. Sistema de Informações hidrológicas. **Arquivo do Levantamento topográfico batimétrico da Bacia do Rio Toledo – PR**. Curitiba. 2006.
 - 118 SPIEGEL, M. R. **Estatística**. 3 Ed. Makron books. São Paulo. 1993, 643p.
 - 119 SUREHMA a. **Poluição das águas internas por agrotóxicos**. Curitiba: SUREHMA. 1984. pág. irreg.
 - 120 _____ b. **Impacto dos pesticidas no meio ambiente**. Curitiba. SUREHMA. 1984. pág. irreg.
 - 121 _____ **Agrotóxicos e Meio Ambiente – Fase I**. Curitiba: SUREHMA. 1989. 97p.
 - 122 TOMM, I. **Avaliação da qualidade da água do Rio Toledo (Toledo – Paraná) através de macroinvertebrados bentônicos**. Florianópolis, 2001. 224 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção, Gestão da Qualidade Ambiental) – Engenharia da Produção e Sistemas da Qualidade Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
 - 123 TUCCI, C.E.M. **Impactos da variabilidade climática e uso do solo sobre os recursos hídricos**. Agência Nacional de Águas – ANA. 2003.
 - 124 TUCCI, C.E.M. **Hidrologia: ciência e aplicação**. 3 ed. Porto Alegre: Editora UFRGS/ABRH, 2002.
 - 125 TUNDISI, J.G. **Água no Século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos: RIMA, IIE, 2003. 246 p.
 - 126 USDA. United States Department of Agriculture. **Environmental Indicators of Pesticides Leaching and Runoff from Farm Fields**. National Resources Conservation Service - NRCS, 2000. 15p. Disponível em: <http://www.nrcs.usda.gov/technical/land/pubs/eip_pap.html> Acesso em: 05 mar. 2004.
 - 127 USEPA (Estados Unidos). United States Environmental Protection Agency. **Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response**. EPA, 2005. 14p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/international/toxics/pop.htm>> Acesso em: 10 out. 2005.
 - 128 _____. United States Environmental Protection Agency. **Lake Michigan Mass Balance: Pollutants Studied**. EPA, 2005. Disponível em: <<http://www.epa.gov/glnpo/substs.html>> Acesso em: 01 nov. 2005.
 - 129 _____. Environmental Protection Agency. **Consumer Fact sheet on: 2,4-D**. EPA, 2003. Disponível em < <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/24d-captan/index.html>> Acesso em 05 set. 2003.
 - 130 WINTER, R.; BRAUN, M.B.S.; LIMA, J.F.L. Notas sobre o impacto da produção de suínos na Bacia do Rio Toledo – PR. UNIOESTE, 2005. Disponível em: <<http://www.unioeste.br/cursos/toledo/revistaeconomia/winter%20et%20al.pdf>> Acesso em 10 mar.2006.
 - 131 ZAMBOLIM, L.; ZUPPI DA CONCEIÇÃO, M.; SANTIAGO, T. **O que os engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de produtos fitossanitários**. Viçosa : UFV, 2003, 376p.

APÊNDICES

- APÊNDICE 1 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SOL NASCENTE – RT01.
- APÊNDICE 2 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SANEPAR – RT02
- APÊNDICE 3 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO PEDREIRA – RT03.
- APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SOL NASCENTE – RT01.
- APÊNDICE 5 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SANEPAR – RT02
- APÊNDICE 6 - NÍVEIS MÁXIMOS ACEITÁVEIS DE ALGUNS ELEMENTOS ESTUDADOS NA ÁGUA PARA DIFERENTES FINALIDADES.
- APÊNDICE 7 – RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA OS INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS PESQUISADOS NO RIO TOLEDO-PR.
- APÊNDICE 8 - FORMULAÇÕES DE HERBICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005.
- APÊNDICE 9 - FORMULAÇÕES DE INSETICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005.
- APÊNDICE 10 - FORMULAÇÕES DE FUNGICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005.
- APÊNDICE 11 - FORMULAÇÕES DE ESPALHANTES ADESIVOS , ADJUVANTES, REGULADORES DO CRESCIMENTO E OUTROS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR , EM 2004.
- APÊNDICE 12 – INGREDIENTES ATIVOS ANALISADOS, LIMITE DE DETECÇÃO UTILIZADO, LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA RIOS CLASSE 2, Nº. DE AMOSTRAS ANALISADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01 E RT02 E RESPECTIVOS PERCENTUAIS DE VIOLAÇÃO PARA A BACIA DO RIO TOLEDO- PR, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

APÊNDICE 1 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAS SIMPLES, EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SOL NASCENTE – RT01.

continua.

| Data da Coleta | Condição do tempo Visual | Chuvas nas 48 h. anteriores Visual | Precipitação SIMEPAR | | Cobre mg.L ⁻¹ | Zinco mg.L ⁻¹ | <i>E.coli</i> NMP/100 mL | Coli Total NMP/100 mL | Cond. microS.cm ⁻¹ | O.D mg.L ⁻¹ O2 | pH unidades |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------|
| | | | 48 h | 72 h | | | | | | | |
| | | | mm | mm | | | | | | | |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,016 | <0,03 | 220 | 700 | 7,2 | 8,2 | 6,8 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,08 | 0,003 | 800 | 1300 | 17,3 | 7,9 | 6,9 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,015 | 0,031 | 300 | 110 | 8,61 | 6,8 | 6,93 |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,001 | 0,009 | 500 | 1300 | 9,21 | 5,7 | 8,38 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,016 | 0,108 | 500 | 1700 | 9,91 | 5,8 | 6,41 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | 0,001 | 500 | 5000 | 11,3 | 7 | 6,62 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | n.a | n.a | 1100 | 24000 | 33,5 | 7,3 | 8,29 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | n.a | n.a | 300 | 1300 | 12,29 | 8,2 | 8,69 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 1400 | 24000 | 14,94 | 8,7 | 8,47 |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 300 | 140000 | 8,54 | 8,7 | 7,15 |
| 30/9/2004 | Bom | Sim | 5,6 | 10,4 | n.a | n.a | 300 | 17000 | 10,4 | 8,54 | 7,15 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | n.a | n.a | 500 | 50000 | 23,7 | 8 | 7,52 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 1100 | 24000 | 9,66 | 7,3 | 6,85 |
| 15/12/2004 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | 13000 | 800 | n.a | 7,6 | 7,24 |
| 31/1/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | 2400 | 50000 | 10,36 | 7,3 | 7,97 |
| 28/2/2005 | Bom | Sim | 8,4 | 8,4 | n.a | n.a | 700 | 50000 | 11,4 | 7,5 | 8,4 |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 3000 | 90000 | n.a | 7,4 | 7,2 |
| 3/5/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 20 | 1300 | 21 | 8,6 | 7,4 |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 500 | 50000 | 23 | 8,3 | 8,52 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | n.a | n.a | n.a | n.a | 300 | 24000 | 21 | 11 | 8,15 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 5 | 6 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 4 | 0 | * | 14 | * | 0 | 0 |

Coli Total - Coliformes Termotolerantes

E. coli - *Escherichia coli*

O.D - Oxigênio dissolvido

* limite Não fixado.

APÊNDICE 1 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SOL NASCENTE – RT01. continua.

| Data da Coleta | Condição do tempo Visual | Chuvas nas 48 h. anteriores Visual | Precipitação SIMEPAR | | DBO mg.L ⁻¹ O ₂ | DQO mg.L ⁻¹ | P total mg.L ⁻¹ | N Amônia mg.L ⁻¹ | N kjeldhal mg.L ⁻¹ | Nitrato mg.L ⁻¹ | Nitrito mg.L ⁻¹ |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------|------|--|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | 48 h | 72 h | | | | | | | |
| | | | mm | mm | | | | | | | |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 1 | 0,005 | 0,05 | 0,12 | 0,03 | <0,002 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | c | 2,3 | 5 | 0,052 | 0,03 | 0,23 | 0,19 | <0,002 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 6,2 | 0,026 | 0,02 | 0,09 | 0,69 | 0,04 |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 5,2 | 0,093 | <0,02 | 0,04 | 0,61 | 0,02 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 2,7 | 0,086 | 0,03 | 0,03 | 1,91 | 0,02 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 2,5 | 0,053 | 0,045 | 0,125 | 2,24 | 0,025 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | 2 | 8,4 | 0,033 | 0,06 | 0,08 | 0,772 | 0,043 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | 2 | 3,9 | 0,036 | 0,028 | 0,088 | 0,74 | 0,149 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2,7 | 5,2 | 0,55 | 0,066 | 0,187 | 0,439 | 0,068 |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 4,4 | 0,026 | 0,004 | 0,115 | 0,236 | 0,047 |
| 30/9/2004 | Bom | Sim | 5,6 | 10,4 | 2,7 | 3 | 0,314 | 0,082 | 0,092 | 0,216 | 0,04 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | 2,3 | 4,3 | 0,066 | 0,043 | 0,113 | 1,015 | 0,099 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 14 | n.a | 0,115 | n.a | 0,319 | 0,032 |
| 15/12/2004 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | 2 | 1,8 | 0,02 | n.a | 0,128 | 0,123 | 0,122 |
| 31/1/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | n.a | 6,2 | 0,016 | 0,006 | 0,043 | 0,075 | 0,065 |
| 28/2/2005 | Bom | Sim | 8,4 | 8,4 | 2 | 2 | 0,024 | 0,038 | 0,101 | n.a | n.a |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 2,6 | 3,3 | 0,005 | | 0,045 | n.a | 0,032 |
| 3/5/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,2 | 3 | 10 | 0,016 | <0,02 | 0,11 | 0,17 | <0,002 |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 2 | 0,0083 | 0,11 | 0,26 | 0,37 | 0,0044 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | n.a | n.a | 8,5 | 43 | 0,005 | <0,020 | 0,17 | 0,5 | 0,003 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 20 | 20 | 20 | 19 | 20 | 20 | 20 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 1 | * | 2 | 0 | * | 0 | 0 |

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

N Amônia - Nitrogênio Amoniacal

DQO - Demanda Química de Oxigênio

N Kjeldhal - Nitrogênio de Kjeldhal

P total - Fósforo Total

* limite Não fixado

APÊNDICE 1 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SOL NASCENTE – RT01. conclusão.

| Data da Coleta | Condição do tempo Visual | Chuvras nas 48 h. anteriores Visual | Precipitação SIMEPAR | | ST mg.L ⁻¹ | STF mg.L ⁻¹ | STV mg.L ⁻¹ | T água °C | T ar °C | Tox. <i>D. magna</i> FDd | Tox. <i>V. fischeri</i> FDbI | Turbidez NTU |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------------------|------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------|
| | | | 48 h | 72 h | | | | | | | | |
| | | | mm | mm | | | | | | | | |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 19,7 | 25,1 | 2 | n.a | 3,1 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 20,8 | 26,5 | 1 | n.a | 17 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 151 | 112 | 39 | 20 | 24 | 1 | 1 | n.a |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 73 | n.a | n.a | 20,7 | 28 | 2 | 2 | n.a |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 35 | n.a | n.a | 19 | 22 | 1 | 2 | 5,6 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 20,8 | 18 | 1 | 2 | 20 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | 105 | 75,5 | 27,5 | 20 | 20 | 1 | 1 | 8,9 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | 90 | 70,5 | 19,5 | 19,01 | 23 | 1 | 1 | 27 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 47,5 | 36 | 11,5 | 17 | 19 | 2 | 2 | |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 102,5 | 66 | 36,5 | 19 | 26 | 1 | 2 | 9,9 |
| 30/9/2004 | Bom | Sim | 5,6 | 10,4 | 67,5 | 44,5 | 23 | 19 | 24 | 1 | 1 | 7,5 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | 116 | 77 | 39 | 19 | 19 | 1 | 1 | 36 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 130,5 | 103 | 27,5 | 19 | 20 | 1 | 1 | 23 |
| 15/12/2004 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | 37,5 | 25 | 12,5 | 20 | 21 | 1 | 1 | 9,7 |
| 31/1/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | 20 | 22 | 1 | 1 | 25 |
| 28/2/2005 | Bom | Sim | 8,4 | 8,4 | 38,5 | 28,5 | 10 | 20 | 25 | 1 | 1 | 25 |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 64 | 28 | 36 | 20 | 22 | 2 | 1 | 27 |
| 3/5/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 18 | 21 | 1 | 2 | n.a |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 17 | 16 | 1 | 1 | 15 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | 18 | 22 | 1 | 1 | 16 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 19 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 0 | * | * | * | * | 4 | 6 | 0 |

ST- Sólidos Totais STV- Sólidos Totais Voláteis
Tox. *D. magna* - Toxicidade aguda para *Daphnia magna*

STF- Sólidos Totais Fixos * limite Não fixado.
Tox. *V. fischeri* - Toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*

APÊNDICE 2 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SANEPAR – RT02. continua.

| Data da Coleta | Condição do tempo | Chuvras nas 48 h. anteriores | Precipitação SIMEPAR | | Cobre mg.L ⁻¹ | Zinco mg.L ⁻¹ | E.coli NMP/100 mL | Coli.Totais NMP/100 mL | Cond. µS.cm ⁻¹ | O.D mg.L ⁻¹ | pH unidades |
|---------------------------------------|-------------------|------------------------------|----------------------|------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------|
| | | | 48 h 72 h | | | | | | | | |
| | | | mm | mm | | | | | | | |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,01 | <0,03 | 700 | 1700 | 23 | 8 | 7 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 27,8 | 0,011 | 0,29 | 1700 | 9000 | 22,6 | 7,9 | 6,8 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,013 | 0,066 | 800 | 1100 | 11,49 | 5,7 | 7,24 |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,002 | 0,006 | 270 | 800 | 11,65 | 5,5 | 8,89 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,003 | 0,007 | 1100 | 2800 | 12,63 | 5,6 | 6,77 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | 0,004 | 500 | 3000 | 13,7 | 7 | 7,86 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | n.a | n.a | 1100 | 70000 | 23,7 | 7,1 | 8,69 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | n.a | n.a | 700 | 1100 | 17,75 | 8,1 | 8,32 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 130 | 24000 | 14,14 | 8,4 | 8,14 |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 300 | 50000 | 9,13 | 8,3 | 6,96 |
| 29/9/2004 | Bom | Não | 10,4 | 10,4 | n.a | n.a | 300 | 50000 | 10,98 | 7,1 | 6,81 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | n.a | n.a | 700 | 130000 | 11,73 | 8,1 | 7,24 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 50000 | 1100 | 11 | 7,6 | 6,65 |
| 15/12/2004 | Bom | Não | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | 800 | 90000 | n.a | 7,4 | 7,22 |
| 31/1/2005 | Bom | Não | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | 800 | 90000 | 12,17 | 6,9 | 7,75 |
| 28/2/2005 | Bom | Não | 8,4 | 8,4 | n.a | n.a | 800 | 50000 | n.a | 7,3 | 8,09 |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 2200 | 90000 | n.a | 6,4 | 7 |
| 28/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | 1300 | 13000 | 23 | 8,5 | 6,8 |
| 29/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | 30000 | 50000 | 26 | 8,7 | 7,2 |
| 29/4/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | 300 | 24000 | 23 | 8,9 | 7,18 |
| 1/5/2005 | Bom | Não | 0 | 0,2 | n.a | n.a | 900 | 30000 | 23 | 8,8 | 7,45 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 170 | 17000 | 31,5 | 8,7 | 7,33 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 500 | 24000 | 22,8 | 8,6 | 7,1 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 300 | 50000 | 22,8 | 8,8 | 6,7 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 230 | 24000 | 25,2 | 8,4 | 6,7 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 70 | 2800 | 23 | 8,8 | 7,59 |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 1300 | 50000 | 25 | 8,1 | 8,72 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | n.a | n.a | n.a | n.a | 170 | 24000 | 24 | 8,2 | 7,95 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 5 | 2 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 3 | 1 | * | 27 | * | 0 | 0 |

Coli Total - Coliformes Termotolerantes

E. coli - *Escherichia coli*

O.D - Oxigênio dissolvido

Cond.- Condutividade

* limite Não fixado

APÊNDICE 2 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SANEPAR – RT02. continua.

| Data da Coleta | Condição do tempo Visual | Chuvas nas 48 h. anteriores Visual | Precipitação SIMEPAR | | DBO mg.L ⁻¹ O2 | DQO mg.L ⁻¹ | P total mg.L ⁻¹ | N Amônia mg.L ⁻¹ | N kjeldhal mg.L ⁻¹ | Nitrato mg.L ⁻¹ | Nitrito mg.L ⁻¹ |
|---------------------------------------|--------------------------------|---|-------------------------|------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | 48 h | 72 h | | | | | | | |
| | | | mm | mm | | | | | | | |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | 1,9 | 3,5 | 0,005 | 0,19 | 0,21 | 0,31 | 0,002 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 27,8 | 4,7 | 8,2 | 0,058 | <0,02 | 0,31 | 0,19 | <0,002 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2,4 | 9,6 | 0,019 | 0,05 | 0,02 | 1,14 | 0,09 |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | <2,0 | 5,6 | 0,018 | <0,02 | 0,06 | 0,69 | 0,04 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2,4 | 3,1 | 0,062 | 0,02 | 0,05 | 0,58 | 0,04 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2 | 4 | 0,133 | 0,037 | 0,094 | 2,06 | 0,062 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | 3,3 | 15 | 0,067 | 0,03 | 0,03 | 0,732 | 0,105 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | 3 | 7,1 | 0,054 | 0,02 | 0,134 | 0,33 | 0,025 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2,2 | 3,7 | 0,013 | 0,093 | 0,123 | 0,409 | 0,066 |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | <2 | 4,9 | 0,17 | 0,075 | 0,268 | 0,388 | 0,051 |
| 29/9/2004 | Bom | Não | 10,4 | 10,4 | 2,5 | 3,7 | 0,097 | 0,101 | 0,117 | 0,297 | 0,049 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | 6,9 | 11 | 0,072 | n.a | 0,122 | 1,197 | 0,103 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 7,8 | 5 | | 0,103 | n.a | 0,661 | 0,061 |
| 15/12/2004 | Bom | Não | 0,4 | 0,4 | 4,3 | <2,0 | 0,183 | n.a | 0,324 | 0,203 | 0,091 |
| 31/1/2005 | Bom | Não | 0,4 | 0,4 | <2 | 5,1 | 0,018 | 0,017 | 0,057 | 0,162 | 0,078 |
| 28/2/2005 | Bom | Não | 8,4 | 8,4 | <2,0 | <1,0 | 0,027 | 0,044 | 0,095 | n.a | n.a |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 2,8 | 4,4 | < 0,005 | n.a | 0,086 | n.a | 0,043 |
| 28/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | 5,3 | 7,5 | 0,015 | <0,02 | 0,12 | 0,34 | 0,002 |
| 29/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | 3,3 | 7,6 | 0,088 | 0,14 | 0,33 | 0,39 | 0,008 |
| 29/4/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,4 | 2,3 | 7,7 | 0,053 | <0,02 | 0,34 | 0,33 | 0,003 |
| 1/5/2005 | Bom | Não | 0 | 0,2 | 11 | 13 | 0,049 | <0,02 | 0,2 | 1,8 | 0,3 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 5,9 | 16 | 0,024 | <0,02 | 0,21 | 0,34 | 0,005 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 6,2 | 14 | 0,033 | <0,02 | 0,19 | 0,36 | 0,007 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 6,1 | 11 | 0,026 | 0,11 | 0,2 | 0,31 | 0,002 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 8,2 | 22 | 0,025 | <0,02 | 0,14 | 0,31 | 0,002 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 7,3 | 11 | 0,021 | <0,02 | 0,16 | 0,36 | <0,002 |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | <2 | 5,2 | 0,013 | 0,045 | 0,22 | 0,37 | 0,004 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | | | 2,5 | 10 | <0,005 | <0,02 | 0,8 | 0,48 | 0,002 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 28 | 28 | 27 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 9 | * | 3 | 0 | * | 0 | 0 |

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

P total - Fósforo Total

* limite Não fixado

N Amônia - Nitrogênio Amoniacal

N Kjeldhal - Nitrogênio de Kjeldhal

APÊNDICE 2 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SANEPAR – RT02. conclusão.

| Data da Coleta | Condição do tempo | Chuvas nas 48 h. anteriores | Precipitação SIMEPAR | | ST | STF | STV | T água | T ar | Tox. <i>D. magna</i> | Tox. <i>V. fischeri</i> | Turbidez |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|--------|------|----------------------|-------------------------|----------|
| | | | 48 h | 72 h | | | | | | | | |
| | | | mm | mm | | | | | | | | |
| Visual | Visual | mm | mm | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | °C | °C | FDd | FDbl | NTU | |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 20,9 | 27,5 | 2 | n.a | 13 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 27,8 | n.a | n.a | n.a | 21,4 | 26,5 | >16 | n.a | 30 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 115 | 88 | 27 | 20 | 23 | 1 | 1 | |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 85 | n.a | n.a | 22,03 | 33 | 1 | 4 | 14,8 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 60,5 | n.a | n.a | 19,7 | 24 | 1 | 1 | 20 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 66,33 | n.a | n.a | 21 | 22 | 1 | 1 | 20 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | 115,5 | 76 | 39,5 | 20 | 20 | 1 | 1 | 26 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | 97 | 70,5 | 26,5 | 18,8 | 22 | 1 | 1 | 22 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 70 | 25,5 | 44,5 | 18 | 20 | 1 | 1 | n.a |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 90 | 50,5 | 39,5 | 19 | 24 | 1 | 1 | 9,8 |
| 29/9/2004 | Bom | Não | 10,4 | 10,4 | 55 | 38,5 | 16,5 | 19 | 24 | 1 | 2 | 7,1 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | 99 | 67 | 32 | 19 | 20 | 1 | 1 | 34 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 112 | 88 | 24 | 19 | 20 | 1 | 2 | 25 |
| 15/12/2004 | Bom | Não | 0,4 | 0,4 | 51 | 32 | 19 | 20 | 21 | 1 | 1 | 23 |
| 31/1/2005 | Bom | Não | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | 20 | 23 | 1 | 2 | 27 |
| 28/2/2005 | Bom | Não | 8,4 | 8,4 | 46,5 | 29 | 17,5 | 20 | 24 | 1 | 1 | n.a |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 67 | 34 | 33 | 21 | 26 | 2 | 2 | 24 |
| 28/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | 18,9 | n.a | 1 | 1 | 20 |
| 29/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | 18,4 | 15,9 | 1 | 1 | 54 |
| 29/4/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | 1 | 1 | 17 |
| 1/5/2005 | Bom | Não | 0 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 18,6 | 22 | 1 | 1 | 18 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 17,6 | 23 | 1 | 1 | 23 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 16 | 18,2 | 2 | 1 | 21 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 17,2 | 19,8 | 2 | 1 | 20 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 18,8 | 24,8 | 2 | 2 | 20 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 17,2 | 20 | 1 | 1 | 20 |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 17 | 16 | 1 | 1 | 16 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | 17 | 20 | 1 | 2 | 17 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 27 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 0 | * | * | * | * | 6 | 5 | 0 |

ST- Sólidos Totais

STV- Sólidos Totais Voláteis

STF- Sólidos Totais Fixos

* limite Não fixado.

Tox. *D. magna* - Toxicidade aguda para *Daphnia magna*

Tox. *V. fischeri* - Toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*

APÊNDICE 3 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO PEDREIRA – RT03.

continua

| Data da Coleta | Condição do tempo | Chuvas nas 48 h. anteriores | Precipitação SIMEPAR | | Cobre | Zinco | <i>E.coli</i> | Coli.Total | Cond. | O.D | pH |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|---------|--------------------|--------------------|---------------|------------|-------------------------|-----------------------|----------|
| | | | 48 h mm | 72 h mm | | | | | | | |
| Visual | Visual | | | | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | NMP/100 mL | NMP/100 mL | microS.cm ⁻¹ | mg.L ⁻¹ O2 | unidades |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,013 | < 0,03 | 30 000 | 30 000 | 176 | 6,5 | 7,4 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 27,8 | 0,015 | 0,08 | 50000 | 170000 | 124 | 7,2 | 7,4 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,006 | 0,053 | 370 | 370 | 77,1 | 5,4 | 7,29 |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,001 | 0,004 | 30 000 | 30 000 | 55,5 | 4,3 | 7,8 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,005 | 0,013 | 170 000 | 300 000 | 155,4 | 4,2 | 7,01 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 0,003 | 0,009 | 50000 | 130000 | 188,2 | 4,9 | 7,18 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | n.a | n.a | 30000 | 240000 | 127,3 | 6,7 | 8,03 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | n.a | n.a | 24000 | 50000 | 158,6 | 7,1 | 8,17 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 5000 | 160000 | 90,2 | 7,1 | 8,2 |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 800 | 13000 | 69,5 | 6,9 | 7,45 |
| 29/9/2004 | Bom | Sim | 10,4 | 10,4 | n.a | n.a | 1300 | 170000 | 103,2 | 6,1 | 7,42 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | n.a | n.a | 13000 | 140000 | 54,1 | 7,4 | 7,24 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 13000 | 90000 | 48,8 | 6,2 | 7,04 |
| 15/12/2004 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | 13000 | 500000 | n.a | 6 | 7,3 |
| 31/1/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | 3000 | >160000 | 41,9 | 5,9 | 7,5 |
| 28/2/2005 | Bom | Sim | 8,4 | 8,4 | n.a | n.a | 3000 | 90000 | 42,7 | n.a | 7,44 |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 3000 | 110000 | n.a | 5,3 | 6,99 |
| 27/4/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 2,4 | n.a | n.a | 300 | 30000 | 29 | 8,5 | 6,83 |
| 28/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | 1400 | 24000 | 262 | 7,1 | 7,5 |
| 29/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | 500000 | 900000 | 206 | 7,1 | 7,6 |
| 1/5/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 1300 | 30000 | 245 | 7,6 | 7,45 |
| 1/5/2005 | Bom | Sim | 0 | 0,2 | n.a | n.a | 2400 | 24000 | 228 | 6,5 | 7,6 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 1700 | 30000 | 114 | 8,4 | 7,03 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 700 | 9000 | 181,3 | 7 | 7,3 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 2400 | 170000 | 358 | 6,1 | 7,5 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 1100 | 110000 | 314 | 7,3 | 7,7 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | 2800 | 240000 | 315 | 7,1 | 7,91 |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 24000 | 240000 | 103,02 | 6,4 | 7,7 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | 3000 | 50000 | 69 | 8 | 8,33 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 6 | 6 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 3 | 0 | * | 27 | * | 3 | * |

Coli Total - Coliformes E. coli - *Escherichia coli*
Termotolerantes

O.D - Oxigênio dissolvido

Cond.- Condutividade

* limite Não fixado.

APÊNDICE 3 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO PEDREIRA – RT03.

continua

| Data da Coleta | Condição do tempo | Chuvas nas 48 h. anteriores | Precipitação SIMEPAR | | DBO | DQO | P total | N Amônia | N kjeldhal | Nitrato | Nitrito |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | | 48 h | 72 h | | | | | | | |
| | Visual | Visual | mm | mm | mg.L ⁻¹ O2 | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | 3,3 | 16 | 0,561 | 6,2 | 12,89 | 0,49 | 0,636 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 27,8 | 17 | 20 | 0,576 | 4,12 | 6,84 | 0,72 | 0,015 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 9 | 18 | 0,167 | 2,21 | 4,31 | 5,32 | 1,129 |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 2,8 | 11 | 0,226 | 2,15 | 3,02 | 1,08 | 0,61 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 17 | 21 | 1,095 | 3,62 | 4,33 | 8,86 | 1,66 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | 35 | 0,975 | 4,96 | 6,051 | 5,27 | 0,855 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | 7,5 | 21 | 0,484 | n.a | 1,065 | 2,425 | 0,468 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | 10 | 33 | 0,708 | 2 | 2,006 | 4,82 | 0,736 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 7,5 | 18 | 2,129 | 2,549 | 7,512 | 4,732 | 0,611 |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 10 | 14 | 1,997 | 0,409 | 1,432 | 2,952 | 0,562 |
| 29/9/2004 | Bom | Sim | 10,4 | 10,4 | 8,6 | 23 | 1,138 | 1,161 | 1,557 | 3,782 | 0,433 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | 5,9 | 21 | 0,473 | 0,687 | 0,75 | 3,007 | 0,398 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 7 | 23 | n.a | 2,144 | n.a | 1,705 | 0,057 |
| 15/12/2004 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | 5,7 | 16 | 0,536 | n.a | 0,339 | 0,411 | 0,053 |
| 31/1/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | 3,4 | 14 | 0,345 | 0,817 | n.a | 0,261 | 0,094 |
| 28/2/2005 | Bom | Sim | 8,4 | 8,4 | 2,3 | 11 | 0,448 | 0,746 | n.a | n.a | n.a |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 6,4 | 12 | 0,143 | n.a | 0,073 | n.a | 0,323 |
| 27/4/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 2,4 | n.a | 1,2 | 0,016 | <0,02 | 0,1 | 0,3 | 0,002 |
| 28/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | 11 | 33 | 1,6 | 7,2 | 7,2 | 1,78 | 0,32 |
| 29/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | 32 | 82 | 1,4 | 6,1 | 14 | 1,43 | 0,18 |
| 1/5/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,2 | 12 | 41 | 1,3 | 6,5 | 7,5 | 0,35 | 0,004 |
| 1/5/2005 | Bom | Sim | 0 | 0,2 | 5,1 | 22 | 1,2 | 7,7 | 13 | 1,69 | 0,38 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 5,9 | 10 | 0,61 | 20,5 | 4,5 | 1,88 | 0,3 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | 23 | 1 | 4,1 | 9,2 | 20,4 | 0,4 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 8,8 | 32 | 2,2 | 12 | 20 | 1,68 | 0,44 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | 29 | 1,9 | 8,8 | 18 | 1,78 | 0,38 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | 9 | 26 | 1,9 | 8,8 | 17 | 2,07 | 0,38 |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 5,9 | 6,7 | 0,27 | 0,32 | 3,2 | 1,84 | 0,005 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 4 | 14 | 0,07 | <0,02 | 0,8 | 0,46 | 0,002 |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 20 | * | 27 | 16 | * | 0 | 2 |

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; P total - Fósforo Total; * limite Não fixado N Amônia - Nitrogênio Amoniacal; N Kjeldahl - Nitrogênio de Kjeldahl

APÊNDICE 3 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E MICROBIOLÓGICOS COLETADOS A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, conclusão.
ESTAÇÃO PEDREIRA – RT03.

| Data da Coleta | Condição do tempo | Chuvas nas 48 h. anteriores | Precipitação SIMEPAR | | ST | STF | STV | T água | T ar | Tox. <i>D. magna</i> | Tox. <i>V. fischeri</i> | Turbidez |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|-------|----------------------|-------------------------|----------|
| | | | 48 h | 72 h | | | | | | | | |
| | Visual | Visual | mm | mm | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | mg.L ⁻¹ | °C | °C | FDd | FDbl | NTU |
| 6/11/2003 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 23,4 | 26 | 1 | n.a | 9,5 |
| 11/12/2003 | Bom | Não | 0 | 27,8 | n.a | n.a | n.a | 22,6 | 26,7 | 1 | n.a | 39 |
| 28/1/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 161 | 125 | 36 | 25 | 23 | n.a | 1 | n.a |
| 1/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 99 | n.a | n.a | 25,5 | 35 | 1 | 4 | 14,3 |
| 25/3/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 126,5 | n.a | n.a | 22 | 29 | 1 | 1 | 23 |
| 28/4/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 115,66 | n.a | n.a | 21,3 | 24 | 1 | 4 | 23 |
| 27/5/2004 | Bom | Sim | 2,8 | 58,6 | 151,5 | 87 | 64,5 | 15 | 13 | 1 | 2 | 28 |
| 24/6/2004 | Bom | Sim | 1,2 | 1,2 | 151,5 | 113 | 38 | 19,1 | 22 | 1 | 1 | 21 |
| 27/7/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 192 | 89 | 103 | 18 | 20 | 1 | 2 | n.a |
| 1/9/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 157 | 79,5 | 77,5 | 19 | 23 | 1 | 1 | 20 |
| 29/9/2004 | Bom | Sim | 10,4 | 10,4 | 135,5 | 125 | 26,5 | 20 | 22 | 1 | 2 | 8,6 |
| 27/10/2004 | Bom | Não | 0 | 24 | 150 | 87,5 | 62,5 | 20 | 20 | 1 | 1 | 49 |
| 23/11/2004 | Bom | Não | 0 | 0 | 200 | 114 | 86 | 20 | 23 | 1 | 2 | n.a |
| 15/12/2004 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | 52,5 | 32,5 | 20 | 21 | 25 | 1 | 2 | 20 |
| 31/1/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | 23 | 20 | 1 | 2 | 31 |
| 28/2/2005 | Bom | Sim | 8,4 | 8,4 | 87,5 | 46,5 | 41 | n.a | n.a | 1 | 1 | 25 |
| 28/3/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | 118,5 | 58,5 | 60 | 22,8 | 30 | 1 | 1 | 23 |
| 27/4/2005 | Bom | Sim | 0,4 | 2,4 | n.a | n.a | n.a | 18,7 | 20,3 | 1 | 1 | 22 |
| 28/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | 19,1 | 17,98 | 1 | 1 | 24 |
| 29/4/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,4 | n.a | n.a | n.a | 20,1 | 18,4 | 1 | 1 | 230 |
| 1/5/2005 | Bom | Sim | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 16,9 | 16,5 | 1 | 1 | 25 |
| 1/5/2005 | Bom | Sim | 0 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 20 | 21 | 1 | 1 | 23 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 17,7 | 23 | 1 | 1 | 23 |
| 2/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 19,3 | 22,5 | 1 | 1 | 25 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 20,2 | 18,5 | 1 | 2 | n.a |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 17,4 | 18 | 1 | 2 | 22 |
| 3/5/2005 | Bom | Não | 0,2 | 0,2 | n.a | n.a | n.a | 26,8 | n.a | 1 | n.a | n.a |
| 6/6/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 17 | 15 | 1 | 1 | 24 |
| 4/7/2005 | Bom | Não | 0 | 0 | n.a | n.a | n.a | 17 | 16 | 1 | 1 | n.a |
| Nº. de amostras analisadas | | | | | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 |
| Violações à Resolução CONAMA 357/2005 | | | | | 0 | * | * | * | * | 0 | 10 | 1 |

ST- Sólidos Totais; STV- Sólidos Totais Voláteis; STF- Sólidos Totais Fixos; Tox. *D. magna* - Toxicidade aguda para *Daphnia magna*; Tox. *V. fischeri* - Toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*; * limite Não fixado.

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SOL
NASCENTE – RT01.

continua.

| Data da coleta | 6/11/03 | 11/12/03 | 28/1/04 | 25/3/04 | 28/4/04 | 27/5/04 | 24/6/04 | 27/7/04 | 1/9/04 | 30/9/04 |
|---|---------|----------|---------|---------|---------|---------|--------------|--------------|--------|---------|
| Condição do tempo - visual | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Sim | Sim | Não | Não | Não |
| Resíduos de Organoclorados (μL^{-1}) | | | | | | | | | | |
| 1,3-Dimetil-2 Nitrobenzeno | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| 2,4,6-Triclorofenol | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Aldrin | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| BHC | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Clordano | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| DDT | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dicofol | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dieldrin | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan I | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan II | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan Sulfato De | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endrin | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | 11,62 | 11,78 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor Epoxide | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Hexaclorobenzeno | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Lindane | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Metoxicloro | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Nonacoloro | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Resíduos De Organofosforados (μL^{-1}) | | | | | | | | | | |
| Clorpirifós | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Diclorvos | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dimetoato | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dissulfoton | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Malation | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Metamidofos | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Monocrotofós | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Etil | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Metil | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Triclorfon | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SOL
NASCENTE – RT01.

continua.

| Data da coleta | 27/10/04 | 23/11/04 | 15/12/04 | 31/1/05 | 28/2/05 | 28/3/05 | 3/5/05 | 6/6/05 | 4/7/05 |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| Condição do tempo - visual | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não |
| Inseticidas Organoclorados (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| 1,3-dimetil-2 nitrobenzeno | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| 2,4,6-triclorofenol | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Aldrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| BHC | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Clordano | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| DDT | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dicofol | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dieldrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan I | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan II | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan Sulfato de | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor epoxide | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Hexaclorobenzeno | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Lindane | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Metoxicloro | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Nonacoloro | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Inseticidas Organofosforados (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Clorpirifós | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Diclorvos | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dimetoato | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dissulfoton | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Malation | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Metamidofos | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Monocrotofós | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Etil | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Metil | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Triclorfon | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SOL NASCENTE – RT01.

continua.

| Data da coleta | 6/11/03 | 11/12/03 | 28/1/04 | 25/3/04 | 28/4/04 | 27/5/04 | 24/6/04 | 27/7/04 | 1/9/04 | 30/9/04 |
|---|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| Condição do tempo - visual | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Sim | Sim | Não | Não | Não |
| Inseticidas Piretróides (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Cipermetrina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Permetrina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Deltametrina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Triazinas (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Ametrina | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Atrazina | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Simazina | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Herbicidas Tiocarbamatos (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Molinato | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Propanil, | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Dinitroanilinas (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Pendimentalina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Trifluralina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Cloroacetamidas (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Alaclor | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Metolaclo. | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Clorofenoxiaceticos (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| 2,4D | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Bentazona | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Pentaclorofenol | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Derivados Da Glicina (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Glifosato | <0,5 | <0,5 | <0,5 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Ampa | <0,5 | <0,5 | <0,5 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SOL
NASCENTE – RT01.

continua.

| Data da coleta | 27/10/04 | 23/11/04 | 15/12/04 | 31/1/05 | 28/2/05 | 28/3/05 | 3/5/05 | 6/6/05 | 4/7/05 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Condição do tempo - visual | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não |
| Inseticidas Piretróides (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Cipermetrina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Permetrina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Deltametrina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Triazinas (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Ametrina | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Atrazina | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Simazina | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Herbicidas Tiocarbamatos (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Molinato | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Propanil, | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Dinitroanilinas (µ.L-1) | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Pendimentalina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Trifluralina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Cloroacetamidas (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Alaclor | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Metolaclo. | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Clorofenoxiaceticos (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| 2,4d | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Bentazona | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Pentaclorofenol | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Derivados da Glicina (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Glifosato | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Ampa | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SANEPAR –
RT02.

continua.

| Data | 6/11/03 | 11/12/03 | 28/1/04 | 1/3/04 | 25/3/04 | 28/4/04 | 27/5/04 | 24/6/04 | 27/7/04 | 1/9/04 |
|--|---------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Condição do tempo - visual | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Sim | Sim | Não | Não |
| Inseticidas Organoclorados (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| 1,3-dimetil-2 nitrobenzeno | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| 2,4,6-triclorofenol | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Aldrin | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| BHC | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Clordano | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| DDT | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dicofol | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dieldrin | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan I | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan II | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan Sulfato de | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endrin | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | 2,73 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor epoxide | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Hexaclorobenzeno | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Lindane | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Metoxicloro | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Nonacoloro | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Inseticidas Organofosforados (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Clorpirifós | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Diclorvos | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dimetoato | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dissulfoton | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Malation | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Metamidofos | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Monocrotofós | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Etil | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Metil | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Triclorfon | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SANEPAR – RT02.

continua.

| Data | 6/11/03 | 11/12/03 | 28/1/04 | 1/3/04 | 25/3/04 | 28/4/04 | 27/5/04 | 24/6/04 | 27/7/04 | 1/9/04 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Condição do tempo - visual | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | BOM | BOM | BOM | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Não | SIM | SIM | Não | Não |
| Inseticidas Piretróides (µ.L-1) | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Cipermetrina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Permetrina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Deltametrina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Triazinas (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Ametrina | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Atrazina | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Simazina | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Herbicidas Tiocarbamatos (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Molinato | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Propanil, | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Dinitroanilinas (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Pendimentalina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Trifluralina | <0,05 | <0,05 | <0,05 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Cloroacetamidas (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Alaclor | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Metolaclo. | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Clorofenoxiaceticos (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| 2,4d | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Bentazona | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Pentaclorofenol | <0,25 | <0,25 | <0,25 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Derivados da Glicina (µ.L-1) | | | | | | | | | | |
| Glifosato | <0,5 | <0,5 | <0,5 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Ampa | <0,5 | <0,5 | <0,5 | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO – PR, ESTAÇÃO SANEPAR –
RT02.

continua.

| Data | 29/9/04 | 27/10/04 | 23/11/04 | 15/12/04 | 31/1/05 | 28/2/05 | 28/3/05 | 28/4/05 | 29/4/05 |
|--|---------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Condição do tempo - visual | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Sim |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Sim | Sim |
| Inseticidas Organoclorados (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| 1,3-Dimetil-2 Nitrobenzeno | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| 2,4,6-Triclorofenol | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Aldrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| BHC | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Clordano | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| DDT | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dicofol | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dieldrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan I | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan II | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan Sulfato De | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor Epoxide | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Hexaclorobenzeno | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Lindane | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Metoxicloro | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Nonacoloro | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <10 | <10 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Inseticidas Organofosforados (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Clorpirifós | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Diclorvos | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a | n.a |
| Dimetoato | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a | n.a |
| Dissulfoton | <10 | <11 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Malation | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | <10 | <10 |
| Metamidofos | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a | n.a |
| Monocrotofós | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a | n.a |
| Paration Etil | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a | n.a |
| Paration Metil | <10 | <11 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Triclorfon | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SANEPAR –
RT02. continua.

| Data | | 29/9/04 | 27/10/04 | 23/11/04 | 15/12/04 | 31/1/05 | 28/2/05 | 28/3/05 | 28/4/05 |
|---|--|---------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| Condição do tempo - visual | | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Sim |
| Inseticidas Piretróides (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Cipermetrina | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Permetrina | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Deltametrina | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Herbicidas Triazinas (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Ametrina | | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Atrazina | | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Simazina | | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Herbicidas Tiocarbamatos (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Molinato | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Propanil, | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Herbicidas Dinitroanilinas (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Pendimentalina | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Trifluralina | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Herbicidas Cloroacetamidas (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Alaclor | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Metolaclo. | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Herbicidas Clorofenoxiaceticos (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| 2,4d | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Bentazona | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Pentaclorofenol | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Herbicidas Derivados Da Glicina (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Glifosato | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |
| Ampa | | n.a | n.a | n.a | n.a | <10 | <10 | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SANEPAR –
RT02. continua.

| Data | 29/4/05 | 1/5/05 | 2/5/05 | 2/5/05 | 2/5/05 | 2/5/05 | 3/5/05 | 6/6/05 | 4/7/05 |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Condição do tempo - visual | Sim | Sim | Não | Não | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não |
| Inseticidas Organoclorados (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| 1,3-Dimetil-2 Nitrobenzeno | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| 2,4,6-Triclorofenol | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Aldrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| BHC | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Clordano | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| DDT | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dicofol | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Dieldrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan I | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan II | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endossulfan Sulfato De | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Endrin | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Heptachlor Epoxide | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Hexaclorobenzeno | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Lindane | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Metoxicloro | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Nonacloro | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Inseticidas Organofosforados (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Clorpirifós | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Diclorvos | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dimetoato | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Dissulfoton | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Malation | n.a | <10 | <10 | n.a | <10 | <10 | n.a | <10 | <10 |
| Metamidofos | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Monocrotofós | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Etil | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Paration Metil | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Triclorfon | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 4 – RESULTADOS DA PESQUISA DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA COLETADA A PARTIR DAS AMOSTRAGENS
SIMPLES EFETUADAS NO ESTUDO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO TOLEDO –PR, ESTAÇÃO SANEPAR –
RT02.

| Data | 29/4/05 | 1/5/05 | 2/5/05 | 2/5/05 | 2/5/05 | 2/5/05 | 3/5/05 | 6/6/05 | 4/7/05 |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Condição do tempo - visual | Sim | Sim | Não | Não | Bom | Bom | Bom | Bom | Bom |
| Chuvas nas 48H - visual | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não | Não |
| Inseticidas Piretróides (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Cipermetrina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Permetrina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Deltametrina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Triazinas (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Ametrina | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Atrazina | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Simazina | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Herbicidas Tiocarbamatos (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Molinato | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Propanil, | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Dinitroanilinas (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Pendimentalina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Trifluralina | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Cloroacetamidas(µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Alaclor | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Metolaclo.oro. | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas Clorofenoxiaceticos (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| 2,4d | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Bentazona | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Pentaclorofenol | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Herbicidas derivados da Glicina (µ.L-1) | | | | | | | | | |
| Glifosato | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |
| Ampa | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a | n.a |

APÊNDICE 6 - NÍVEIS MÁXIMOS ACEITÁVEIS DE ALGUNS INDICADORES ESTUDADOS NA ÁGUA PARA DIFERENTES FINALIDADES.

continua.

| Finalidade Indicador | Proteção da vida aquática | Dessedentação de animais | Irrigação | Referência |
|----------------------|---|-------------------------------|--|---|
| Zinco | 7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (= 90 $\text{mg.L}^{-1}\text{CaCO}_3$) 14,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (100 $\text{mg.L}^{-1}\text{CaCO}_3$) 90 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (200 $\text{mg.L}^{-1}\text{CaCO}_3$) 165 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (300 $\text{mg.L}^{-1}\text{CaCO}_3$) 214 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (400 $\text{mg.L}^{-1}\text{CaCO}_3$). | 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (solo pH<6,0) 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (solo pH 6,0-7,0) 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (solo pH>7,0) 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (solo pH>7,0) | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | 1000 - 5000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 50000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | CANADÁ (2002, p.7). |
| | | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| Cobre | 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (para CaCO_3 = ou < 50 mg.L^{-1}) | 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 0,2 mg.L^{-1} | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | 2 $\mu\text{g/L}$ (para CaCO_3 = 0-120 mg.L^{-1}); 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (para CaCO_3 =120-180 mg.L^{-1}); 4 $\mu\text{g/L}$ (para CaCO_3 > 180 mg.L^{-1}). | 500-5000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 200-1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | CANADÁ (2002, p.7). |
| | | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| Turbidez | até 50 NTU: aumentar 5 NTU sobre o valor encontrado OU > 50 NTU: aumentar em 10% sobre o valor encontrado | ---- | ---- | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | ---- | ---- | ---- | CANADÁ (2002, p.7). |
| | 100 NTU | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| Oxigênio dissolvido | 5,0 – 9,0 mg.L^{-1} , para peixes; 4,0 mg.L^{-1} , para invertebrados aquáticos | ---- | ---- | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | 5500 a 9500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | ---- | ---- | CANADÁ (2002, p.8). |
| | 5 mg.L^{-1} | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| pH | 6,5 a 9,0* | 5,0 a 9,5 | 5,0 a 9,0 | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | 6,5 a 9,0 | ----- | ----- | CANADÁ (2002, p.8) e CANADÁ (1994, p. 21). |
| | 5,0 a 9,0 | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| DBO ₅ | ---- | ---- | ---- | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | DBO ₅ >10 mg.L^{-1} são consideradas poluídas; DBO ₅ até 5 mg.L^{-1} são consideradas limpas; | | A DBO ₅ muito alta pode restringir o crescimento das plantas em irrigação. | CANADÁ (1994, p. 32). |
| | 5,0 mg.L^{-1} | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |

APÊNDICE 6 - NÍVEIS MÁXIMOS ACEITÁVEIS DE ALGUNS INDICADORES ESTUDADOS NA ÁGUA PARA DIFERENTES FINALIDADES.
conclusão.

| Finalidade | Proteção da vida aquática | Dessedentação de animais | Irrigação | Referência |
|----------------------------|---|--|--|-------------------------------------|
| Indicador | | | | |
| DQO | 5,0 – 9,0 mg.L ⁻¹ , para peixes; 4,0 mg.L ⁻¹ , para invertebrados aquáticos | ---- | A DQO muito alta pode restringir o crescimento das plantas em irrigação, principalmente em solos mal drenados. | MCNEELY <i>et al.</i> , 1979, p.44) |
| | ---- | ---- | ---- | CANADÁ (2002, p.8). |
| | ----- | ----- | ----- | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS | ----- | espécies sensíveis: 1000 mg.L ⁻¹ outras espécies: 3000 | 500 a 3500 mg.L ⁻¹ em função da cultura e do solo. | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | ----- | ----- | ----- | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| NITROGÊNIO AMONIACAL | pH 7,0 a 15° C → 19,7 mg.L ⁻¹ . Sendo que a média de 30 dias não deve exceder a 1,11 mg.L ⁻¹ (Variável dependente do pH. Valores utilizados como exemplo) | ---- | ---- | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | <p>pH ≤ 7,5 → 3,0 mg.L⁻¹ pH > 7,5 a 8,0 → 2,0 mg.L⁻¹ pH > 8,0 a 8,5 → 1,0 mg.L⁻¹ pH > 8,5 → 0,5 mg.L⁻¹</p> | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| NITRITO | 0,06 para Cloretos < 2 | 10 | ----- | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | 60 µg/L | 10000 µg/L | ----- | CANADÁ, 2002, p.7. |
| | 1,0 mg.L ⁻¹ | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| NITRATO | 200 mg.L ⁻¹ . A média de 30 dias não deve exceder a 40 mg.L ⁻¹ | 100 mg.L ⁻¹ | ----- | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | 13 mg.L ⁻¹ | 100 mg.L ⁻¹ | ----- | CANADÁ, 2003, p.1 |
| | 10 mg.L ⁻¹ | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |
| COLIFORMES TERMOTOLERANTES | ----- | 200 coliformes.100ml | Alimentos crus: 200 coliformes.100 ml ⁻¹ . Geral: 1000 coliformes.100 ml ⁻¹ | BRITISH COLUMBIA (1998) |
| | ----- | ----- | 100 coliformes.100 ml ⁻¹ (como <i>Escherichia coli</i>) | CANADÁ (2003, p.4). |
| | ----- | | | CONAMA 357/2005 Classe 2 |

APÊNDICE 7 – RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA OS INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS PESQUISADOS
NO RIO TOLEDO- PR.

continua.

| Ingrediente ativo | Pressão de vapor (P) | Degradação (DT ₅₀ solo) | Solubilidade (S _w) | Mobilidade (Log K _{OC}) | Comentários dos autores | Referência |
|-------------------|--|------------------------------------|--|-----------------------------------|---|--|
| Aldrin. | 8,6 mPA | 20 a 100 dias | 0,027 | 2,61 a 4,45 | Levemente degradável, insolúvel, mobilidade de moderada a leve. | FAO (2000). |
| Dieldrin | 0,4 mPA | > 7 anos | 0,1 mg.L ⁻¹ | <i>não indicado</i> | Muito levemente degradável, levemente solúvel e levemente móvel | FAO (2000). |
| Endrin | 2 X10 ⁻⁷ mPA | 4 -14 anos | 200 mg.L ⁻¹ | 4,5 | Muito pouco degradável, levemente solúvel e de mobilidade difícil | FAO (2000). |
| Endossulfan | 1,200 mPA (a) | 60 a 800 dias(b) | 0,32 mg.L ⁻¹ (a) 0,5 mg.L ⁻¹ (b) | 0,5 (b) | Mínima volatilidade (b), ligeiramente degradável (a), ligeiramente solúvel (a), baixa solubilidade (b). | (a) EXTOKNET, (1996) (b) FAO (2000). |
| Heptacloro | 53 mPA (a, b). | 250 dias (b) | 0,18 mg.L ⁻¹ (b) 0,056 mg.L ⁻¹ (a) | 4,3 (b) | Ligeiramente degradável, ligeiramente solúvel a insolúvel e dificilmente móvel | (a) EXTOKNET, (1996) (b) FAO (2000). |
| Clordane | 1,3 mPA (a, b) | 4 anos (a, b) | 0,1 mg.L ⁻¹ (a, b) | 3,9 (a, b). | Ligeiramente degradável a não degradável, ligeiramente solúvel e ligeiramente móvel | (a) EXTOKNET, (1996) (b) FAO (2000). |
| DDT | 0,025 mPA (a, b). | 4 a 30 anos (b) | < 1 mg.L ⁻¹ (a), 0,0033 mg.L ⁻¹ (b) | 6,2 (b) | Ligeiramente degradável, solubilidade baixíssima (a) a insolúvel (b), imóvel (a, b) | (a) EXTOKNET, (1996) (b) FAO (2000). |
| Dicofol | <i>não indicado</i> | <i>não indicado</i> | 0,8 mg.L ⁻¹ | <i>não indicado</i> | Volatilização insignificante, ligeiramente degradável, praticamente insolúvel e imóvel. | (a) EXTOKNET, (1996) |
| Metoxicloro | mmHg (b) | <i>não indicado</i> | 0,1 mg.L ⁻¹ | <i>não indicado</i> | Volatilização insignificante, ligeiramente degradável, insolúvel, com mobilidade baixa a imóvel. | (a)EXTOKNET (1996) (b) |
| Lindane | 5,6 mPa (a, b) 9,4 x 10 ⁻⁶ mPa (c) | 15 meses (a) | 7,3 mg.L ⁻¹ (a) | 3,04 (a) | Alta volatilidade (c), ligeiramente degradável, moderadamente solúvel e moderadamente móvel (a,b,c). | (a) EXTOKNET, (1996) (b) FAO, (2000) (c) NAKANO, (1988). |
| Hexaclorobenzeno | 1,09 x 10 ⁻⁵ mmHg (b) | 4 anos (b) | 0.005 mg.L ⁻¹ (a) 0,02 (b) | 4 a 5 (b) | Pouco volátil (b), Ligeiramente degradável (b), solubilidade de baixa (a), insolúvel (b) e imóvel (b). | (a) EXTOKNET, (1996); b) FAO (2000). (|

APÊNDICE 7 – RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA OS INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS PESQUISADOS
NO RIO TOLEDO-pR.

continuação.

| Ingrediente ativo | Pressão de vapor (P) | Degradação (DT ₅₀ solo) | Solubilidade (S _w) | Mobilidade (Log K _{OC}) | Comentários dos autores | Referência |
|-------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Clorpirifós | 2,5 mPa (a, b) | 1 a 141 dias (b) | 2 mg.L ⁻¹ (a, b) | 50 000(b) | Meia vida muito variável (a, b), não rapidamente solúvel (a) a ligeiramente solúvel (b), imóvel (a, b). | (a) EXTOWNET (1996) (b) KAMRIM (1997, p. 152). |
| Diclorvos | 290 mPa | 7 dias | 10 000 mg.L ⁻¹ | <i>não indicado</i> | Degradação lenta, solúvel e móvel. | KAMRIM (1997, p.164). |
| Triclorfon | 0,21 mPa | 3 a 27 dias | 120 000 mg.L ⁻¹ | 5,75 | Rápida degradação, solúvel e móvel. | KAMRIM (1997, p.233). |
| Malation | 5,3 mPa | 4 a 6 dias | 145 mg.L ⁻¹ | 3 | Prontamente degradável, solúvel e moderadamente móvel. | FAO, (2000) |
| Paration Etil | 0,89 mPa | 1 semana | 11 mg.L ⁻¹ | 3,5 | Prontamente degradável e solúvel. Ligeiramente móvel. | FAO, (2000) |
| Paration Metil | 1,3 mPa | 10 a 50 meses | <i>não indicado</i> | 1 a 2,6 | Muito degradável, móvel a moderadamente móvel. | FAO, (2000) |
| Dimetoato | 0,29 mPa | 4 a 122 dias | 25 mg.L ⁻¹ | 1 | Muito degradável, altamente solúvel e móvel. | FAO, (2000) |
| Dissulfoton | 24 mPa | <i>não indicado</i> | 25 mg.L ⁻¹ | <i>não indicado</i> | <i>Não comentado no documento</i> | KAMRIM (1997, p.171-172). |
| Monocrotofós | 0,29 mPa | 96 dias | 25 mg.L ⁻¹ | 1 | Ligeiramente degradável, altamente solúvel. Móvel. | FAO, (2000) |
| Metamidofos | 2,3 mPa | <i>não indicado</i> | <i>não indicado</i> | 0,58 | Rapidamente degradável, altamente solúvel e móvel. | FAO, (2000) |

APÊNDICE 7 – RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA OS INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS PESQUISADOS
NO RIO TOLEDO-pR.

continuação.

| Ingrediente ativo | Pressão de vapor (P) | Degradação (DT ₅₀ solo) | Solubilidade (S _w) | Mobilidade (Log K _{OC}) | Comentários dos autores | Referência |
|-------------------|--|---|----------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| Cipermetrina | 5 x10 ⁻⁷ mPa (a, b) | 8 a 16 dias (a, b) | 0,01 (a, b) | 6,602 (b) | Rápida degradação, insolúvel, de baixa mobilidade. | (a) KAMRIM (1997, p.25-26); (b) EXTOWNET (1996). |
| Permetrina | 0,045 mPa (a, b) | 30 a 38 dias (a, b) | 0,2 mg.L ⁻¹ (a, b) | 6,1004 (a, b) | Degradação de moderada a baixa, insolúvel, mobilidade baixa. | (a) KAMRIM (1997, p.39-40); (b) EXTOWNET (1996). |
| Deltametrina | 2 X 10 ⁻⁸ mBar | 1 a 2 semanas. | <0,1 mg.L ⁻¹ | 4,6 | Rápida degradação, insolúvel, mobilidade baixa. | EXTOWNET (1996) |
| Atrazina | 0,04 mPa (b) | 60 a 150 dias (b) | 28 (a) 30 (b) | não indicado | Altamente persistente no solo, mobilidade de média a alta e baixa solubilidade na água | (a) EXTOWNET (1996); (b) FAO, 2000. |
| Bentazon | <0,46 mPa (a) | < 2 semanas (b) | 500 mg.L ⁻¹ | 34 | Baixa persistência no solo, potencial de lixiviação. É solúvel em água. | a) EXTOWNET (1996) ; (b) REISDORFER LANG <i>et al.</i> (2003). |
| Alacloro | 2,9 mPa | 8 dias | 242 mg.L ⁻¹ | 794 | Baixa persistência no solo e mobilidade moderada. | EXTOWNET (1996); KAMRIM (1997, p. 452-453). |
| Metolaclo | 1,3x10 ⁻⁵ mmHg (a); 1,7 mPa (b, c) | 15 a 132 dias (a) 5 a 70 dias (b, c) | 530 mg.L ⁻¹ (a, b, c) | 200 (a) | Moderadamente persistente no solo onde é relativamente móvel. | EXTOWNET (1996); KAMRIM (1997, p. 452-453). |
| Molinate | 746 mPa (a, b.) | 5 a 21 dias (a) 15 a 70 dias (b) | 880 mg.L ⁻¹ (a, b) | 760 (b) | Curta persistência no solo, é solúvel em água e desse modo pode ser mobilizado. | (a) EXTOWNET (1996); (b) KAMRIM (1997, p. 115). |
| Pendimetalina | 4 mPa | 40 dias | 0,3 mg.L ⁻¹ (a, b) | 5,1818 | Baixa volatilização, moderadamente persistente, baixa solubilidade e mobilidade no solo. | EXTOWNET (1996); KAMRIM (1997 p. 505-506). |

APÊNDICE 7 – RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA OS INGREDIENTES ATIVOS DE AGROTÓXICOS PESQUISADOS NO RIO TOLEDO-pR. conclusão.

| Ingrediente ativo | Pressão de vapor (P) | Degradação (DT ₅₀ solo) | Solubilidade (S _w) | Mobilidade (Log K _{OC}) | Comentários dos autores | Referência |
|---|--|------------------------------------|--|-----------------------------------|--|--|
| Trifluralina | 13,7 mPa | 45 a 60 dias ou até 6 a 8 meses. | < 1,0 mg.L ⁻¹ | 5,0719 | Persistência moderada a alta no solo e praticamente insolúvel. | EXTOXNET (1996). |
| 2,4-D | variável (a, b) | < 7 dias | Aminas- 900 mg.L ⁻¹ (c); Ésteres - <i>não indicado</i> | 2,81 (c) | Sais Aminas - pouco voláteis ; Ésteres - mais voláteis. Rapidamente degradável. (a, b, c). Solubilidade alta para sais amina, moderada para ácidos e baixa para os ésteres (a, b). | (a) REISDORFER LANG . (2003); (b) ZAMBOLIM <i>et al.</i> (2003, p.346) ; (c) KAMRIM (1997); (d)EXTOXNET (1996). |
| Glifosato | <i>não indicado</i> | 1 a 174 dias | 12000 mg.L ⁻¹ | 3,2218 a 2,7696. | Volatilização desprezível, moderadamente persistente no solo, altamente solúvel, não se lixivia e tem baixo potencial de perda por escorrimento superficial, | KAMRIM (1997, p.484); EXTOXNET (2003). |
| 2,4,6-triclorofenol 1,3-dimetil-2-nitrobenzeno | São metabólitos de vários compostos organoclorados dentre eles o Hexaclorobenzeno (HCB), o Hexaclorociclohexano (lindane), e o pentaclorofenol. Clorofenóis são contaminantes comuns em solos, sedimentos águas superficiais e tem larga utilização como preservante de madeiras e biocida na indústria e na agricultura. | | | | | D'ANGELO e REDDY, (2003, p. 788) |

APÊNDICE 8 - FORMULAÇÕES DE HERBICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR
EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE
DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA
RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005.

continua.

| Ingredientes ativos | Classe | kg ou litro | Analisado no estudo | Limite de detecção laboratórios (µg.L ⁻¹) | | | Limite Conama 357/2005 (µg.L ⁻¹) |
|---|--------|-------------|------------------------|--|-----|------|---|
| | | | | A | B | C | |
| 1. Glifosato | IV | 1 350 249 | X | n.a | n.a | 0,1 | 65 |
| 2. Atrazina | III | 193 531 | X | 10 | n.a | 0,1 | 2 |
| 3. 2,4 D | I | 104 140 | X | n.a | n.a | 0,1 | 4 |
| 4. Paraquat | II | 79 921 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 5. Fomesafen | I | 77 126 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 6. Fluasifop butílico + Fomezafen | II | 61 383 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 7. Cletodim | II | 45 393 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 8. Lactofen | I | 43 691 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 9. Imazetapir | I | 41 860 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 10. Acifluorfen sódico | I | 35 158 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 11. Atrazina * ⁽¹⁾ + Simazina * ⁽²⁾ | III | 32 807 | X | 10 | n.a | 0,1 | 4 ⁽¹⁾ – 2 ⁽²⁾ |
| 12. Fenaxaprop | III | 29 270 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 13. Tepraloxidim | I | 28 744 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 14. Trifluralina | II | 26 589 | X | n.a | n.a | 0,25 | 0,2 |
| 15. Imazaquim | III | 18 396 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 16. Diquat | III | 16 827 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 17. Flumicloraque | I | 16 574 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 18. Clorimuron etílico | III | 15 699 | | n.a | n.a | 0,1 | n.e |
| 19. Imazaquim + Pendimentalina* | III | 12 084 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 20. Sulfentrazone | IV | 11 985 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 21. Flumetsulan | IV | 10 415 | | n.a | n.a | 0,1 | n.e |
| 22. Picloram + 2,4 D* | I | 8 088 | X | n.a | n.a | n.a | 4 |
| 23. Metolacoloro | I | 5 293 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 24. Nicossulfuron | IV | 4 843 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 25. Diuron + paraquat | II | 4 330 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 26. Acifluorfen sódico + Bentazona* | I | 3 800 | X | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 27. Atrazina * ^(a) + Metolacoloro* | II | 3 119 | X | 10 | n.a | 0,25 | 2 ^(a) |
| 28. Fluroxipir + Picloran ester | II | 2 956 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 29. Alacoloro* ^(b) + Atrazina* | II | 2 719 | X | 10 (2) | n.a | 0,25 | 20 ^(b) |
| 30. Metribuzin | IV | 2 074 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 31. Diuron | II | 1 894 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 32. Fluasifop butílico | II | 1 651 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 33. Pendimentalina* | II | 1 537 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 34. Clomazona | II | 1 143 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 35. Clodinafop propargil | I | 631 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 36. Diclosulam | II | 614 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 37. Quizalofop etílico | I | 605 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 38. Picloran | III | 586 | | n.a | n.a | 0,1 | n.e |
| 39. Oxasulfuron | II | 244 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 40. Diclofop metílico | III | 244 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 41. Carfentrazone | II | 216 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 42. Clorazulan | III | 115 | | n.a | n.a | n.a | n.e |

APÊNDICE 8 - FORMULAÇÕES DE HERBICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005. conclusão.

| Ingredientes ativos | Classe | Kg ou litro | Analisado no estudo | Limite de detecção laboratórios (µg.L-1) | | | Limite Conama 357/2005 (µg.L-1) |
|------------------------------------|--------|-------------|---------------------|--|-----|------|---------------------------------|
| 43. Isoxaflutol | III | 81 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 44. Diuron + MSMA | II | 70 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 45. Linuron | III | 61 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 46. Ametrina + Clomazona | II | 50 | X | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 47. Etefon + Glifosinato de amônio | III | 40 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 48. Flumioxazina | III | 31 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 49. Cianazina | III | 20 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 50. Propanil + 2,4 D* | I | 9 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| TOTAL | | 2307628 | | | | | |

FONTE: Informações extraídas e tabeladas a partir do relatório do comércio de agrotóxicos e banco de dados do cadastro estadual de agrotóxicos (SEAB, 2005).

LEGENDA: LABORATÓRIOS: DEPAM/IAP (A), SENAI (B) e TECPAR (C). * Ingrediente ativo da formulação analisado no estudo. (n.a) não analisável nos laboratórios pesquisados. (n.e) não estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005.

APÊNDICE 9 - FORMULAÇÕES DE INSETICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005.

continua.

| Ingredientes ativos | Classe | Kg ou litro | Analisado no estudo | Limite de detecção laboratórios (µg.L ⁻¹) | | | Limite Conama 357/2005 (µg.L ⁻¹) |
|----------------------------------|--------|-------------|---------------------|---|------|------|--|
| | | | | A | B | C | |
| 1. Metamidofós | II | 499 838 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 2. Monocrotofós | I | 146 998 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 3. Endossulfan (α+β+sulfato) | I | 89 337 | X | 1,0 | 0,01 | 0,1 | 0,056 |
| 4. Metomil | I | 69 075 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 5. Paration metílico | I | 51 791 | X | 10 | 0,04 | 0,1 | 0,04 |
| 6. Lufenuron | IV | 50 552 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 7. <i>Baculovirus anticarsia</i> | IV | 24 889 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 8. Acefato | II | 20 641 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 9. Tiodicarb | III | 19 624 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 10. Bifentrina | III | 19 565 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 11. Profenofós | III | 13 796 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 12. Clorpirifós | III | 13 689 | X | 10 | n/a | 0,1 | n.e |
| 13. Permetrina | I | 12 623 | X | n.a | n.a | 0,1 | n.e |
| 14. Carbofuran | I | 11 044 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 15. Novaluron | IV | 12 536 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 16. Diflubenzuron | IV | 12 506 | | n.a | n.a | 0,1 | n.e |
| 17. Ciclotrin | III | 10 201 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 18. Triflumuron | IV | 9 793 | | n.a | n.a | n.a | n.e |
| 19. Imidacloprido | IV | 3 052 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 20. Triclorfon | II | 1 295 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 21. Lufenuron + profenofós | II | 1 254 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 22. Triazofós | I | 1 153 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 23. Deltametrina * + triazofós | I | 972 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 24. Triflubenzuron | IV | 940 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 25. Carbaril | II | 807 | | n.a | n.a | 0,25 | 0,02 |
| 26. Dimetoato | II | 795 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 27. Cartap | II | 583 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 28. Indoxacarb | II | 500 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 29. Fosfeto de alumínio | I | 361 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 30. Metoxi fenozida | IV | 332 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 31. Spinosad | III | 261 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 32. Carbossulfan | II | 245 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 33. Cipermetrina * + profenofós | II | 215 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 34. Sulfluramida | IV | 189 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 35. Fenpropatrina | I | 152 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 36. Fention | II | 104 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 37. Deltametrina | III | 47 | X | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 38. Ciflutrina | II | 45 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 39. Abamectina | I | 39 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 40. Fenitroton | II | 33 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 41. Fipronil | | 24 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |

APÊNDICE 9 - FORMULAÇÕES DE INSETICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005. conclusão.

| Ingredientes ativos | Classe | Kg ou litro | Analisado no estudo | Limite de detecção laboratórios (µg.L-1) | | | Limite Conama 357/2005 (µg.L-1) |
|----------------------------|------------|-------------|---------------------|--|-----|------|---------------------------------|
| | | | | A | B | C | |
| 42. Fentoato | I | 18 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 43. Acetamiprido | III | 13 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 44. Esfenvalerato | I | 13 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 45. Pirimifós | II | 11 | | n.a | n.a | 0,25 | n.e |
| 46. Bacillus thuringiensis | IV | 7 | | n.a | n.a | n/a | n.e |
| 1. TOTAL | 2. 1130435 | | | | | | |

FONTE: Informações extraídas e tabeladas a partir do relatório do comércio de agrotóxicos e banco de dados do cadastro estadual de agrotóxicos (SEAB, 2005).

LEGENDA: LABORATÓRIOS: DEPAM/IAP (A), SENAI (B) e TECPAR (C). * Ingrediente ativo da formulação analisado no estudo.
(n.a) não analisável nos laboratórios pesquisados. (n.e) não estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005.

APÊNDICE 10 - FORMULAÇÕES DE FUNGICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005. continua.

| Ingredientes ativos | Classe | Kg ou litro | Limite de detecção laboratórios ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | | |
|--|--------|-------------|--|-----|------|
| | | | A | B | C |
| 1. Epoxiconazol + Piraclostrobina | II | 122 689 | n.a | n.a | n.e |
| 2. Tebixonazol | III | 51 519 | n.a | n.a | n.e |
| 3. Tetraconazol | II | 21 565 | n.a | n.a | n.e |
| 4. Carbendazin | III | 17 009 | n.a | n.a | 0,25 |
| 5. Difenoconazol | I | 13 194 | n.a | n.a | n.e |
| 6. Carbendazin + Tiran | III | 12 398 | n.a | n.a | 0,25 |
| 7. Propiconazol + Trifloxistrobina | II | 90 22 | n.a | n.a | n.e |
| 8. Azoxistrobina + Ciproconazol | III | 85 47 | n.a | n.a | n.e |
| 9. Azoxistrobina | III | 85 42 | n.a | n.a | n.e |
| 10. Ciproconazol+Propiconazol | I | 74 05 | n.a | n.a | n.e |
| 11. Enxofre | IV | 67 02 | n.a | n.a | 0,25 |
| 12. Carboxina + Tiram | IV | 62 92 | n.a | n.a | 0,25 |
| 13. Fluquiconazol | III | 53 24 | n.a | n.a | 0,25 |
| 14. Ciproconazol + Trifloxistrobina | I | 47 28 | n.a | n.a | n.e |
| 15. Triadimenol | IV | 43 88 | n.a | n.a | 0,25 |
| 16. Propiconazol | III | 23 80 | n.a | n.a | 0,1 |
| 17. Flutriafol | II | 2 420 | n.a | n.a | 0,25 |
| 18. Tiofanato Metílico | IV | 2 388 | n.a | n.a | 0,25 |
| 19. Talifluanida | III | 2 191 | n.a | n.a | n.e |
| 20. Fludioxonil + Metalaxil | III | 2 075 | n.a | n.a | n.e |
| 21. Captan | I | 1 755 | n.a | n.a | 0,25 |
| 22. Miclobutamil | I | 775 | n.a | n.a | n.e |
| 23. Oxicloreto de Cobre | IV | 343 | n.a | n.a | 0,1 |
| 24. Mancozeb | III | 326 | n.a | n.a | 0,15 |
| 25. Fludioxonil | IV | 317 | n.a | n.a | n.e |
| 26. Hidróxido de Fentina | II | 254 | n/a | n/a | n/a |
| 27. Tiabendazol | IV | 233 | n/a | n/a | 0,1 |
| 28. Tiabendazol + Tiram | II | 185 | n/a | n/a | 0,1 |
| 29. Epoxiconazol | I | 161 | n/a | n/a | 0,1 |
| 30. Carbendazin | IV | 130 | n/a | n/a | 0,1 |
| 31. Hidróxido de Fentina | II | 254 | n/a | n/a | n/a |
| 32. Hidróxido de Cobre | III | 107 | n/a | n/a | 0,1 |
| 33. Oxicloreto de Cobre + Clorotalonil | II | 100 | n/a | n/a | 0,05 |
| 34. Cimoxamil+Mancozeb | III | 79 | n/a | n/a | n/a |
| 35. Cimoxamil+Maneb | III | 74 | n/a | n/a | n/a |
| 36. Metconazol | III | 62 | n/a | n/a | n/a |
| 37. Triciclazol | II | 60 | n/a | n/a | n/a |
| 38. Mancozeb + Metalaxil | III | 59 | n/a | n/a | 0,25 |
| 39. Fention + Hidróxido de Fentina | I | 27 | n/a | n/a | n/a |
| 40. Agrimicina | I | 22 | n/a | n/a | n/a |
| 41. Clorotalonil | II | 16 | n/a | n/a | 0,05 |

APÊNDICE 10 - FORMULAÇÕES DE FUNGICIDAS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR EM 2004, IDENTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ANALISADOS NO ESTUDO, LIMITE DE DETECÇÃO DISPONÍVEL EM LABORATÓRIOS DE CURITIBA – PR E LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005. conclusão.

| Ingredientes ativos | Classe | Kg ou litro | Limite de detecção laboratórios ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | | |
|----------------------------|--------|-------------|--|-----|------|
| | | | A | B | C |
| 42. Óxido Cuproso | | 10 | n/a | n/a | 0,1 |
| 43. Famoxadona+Mancozeb | II | 7,68 | n/a | n/a | n/a |
| 44. Cimoxamil + Famoxadona | III | 5,2 | n/a | n/a | n/a |
| 45. Iprodiona | IV | 3 | n/a | n/a | 0,05 |
| 46. Fenarimol | III | 3 | n/a | n/a | n/a |
| 47. Procimidona | II | 2 | n/a | n/a | 0,05 |
| 48. Folpet | IV | 2 | n/a | n/a | 0,05 |
| TOTAL | | | 318721,9 | | |

FONTE: Informações extraídas e tabeladas a partir do relatório do comércio de agrotóxicos e banco de dados do cadastro estadual de agrotóxicos (SEAB, 2005).

LEGENDA: LABORATÓRIOS: DEPAM/IAP (A), SENAI (B) e TECPAR (C). * Ingrediente ativo da formulação analisado no estudo.

(n.a) não analisável nos laboratórios pesquisados.

(n.e) não estabelecido na Resolução CONAMA

357/2005.

APÊNDICE 11 - FORMULAÇÕES DE ESPALHANTES ADESIVOS , ADJUVANTES, REGULADORES DO CRESCIMENTO E OUTROS COMERCIALIZADAS NA REGIONAL DE TOLEDO – PR , EM 2004.

| Ingredientes ativos | Classe | Kg ou litro | Limite de detecção laboratórios ² | | |
|---|--------|-------------|--|-----|-----|
| | | | A | B | C |
| 1. Óleo mineral | IV | 199 499 | n/a | n/a | n/a |
| 2. Óleo vegetal | IV | 80 303 | n/a | n/a | n/a |
| 3. Nonil fenol polietanol+ sal de sódio dodecil benzeno sulfônico | IV | 58 157 | n/a | n/a | n/a |
| 4. Óleo mineral parafínico | IV | 53 207 | n/a | n/a | n/a |
| 5. Nonil fenol polietanol | IV | 13 740 | n/a | n/a | n/a |
| 6. Lauril eter sulfonato de sódio | IV | 12 377 | n/a | n/a | n/a |
| 7. Ac. Sulfônico | IV | 7 264 | n/a | n/a | n/a |
| 8. Polioxietileno alquil fenol ester | IV | 1 729 | n/a | n/a | n/a |
| 9. Co-polímero de polieter e silicone | IV | 479 | n/a | n/a | n/a |
| 10. Alcool isopropílico+ nonil fenol etoxilado | IV | 125 | n/a | n/a | n/a |
| 11. Alquil fenil poliglicol ester | IV | 85 | n/a | n/a | n/a |
| 12. Alcool fenóis + ox. Etileno | | 51 | n/a | n/a | n/a |
| TOTAL | | 432313 | | | |

FONTE: Informações extraídas e tabeladas a partir do relatório do comércio de agrotóxicos e banco de dados do cadastro estadual de agrotóxicos (SEAB, 2005).

LEGENDA: LABORATÓRIOS: DEPAM/IAP (A), SENAI (B) e TECPAR (C). * Ingrediente ativo da formulação analisado no estudo.
(n.a) não analisável nos laboratórios pesquisados. **(n.e)** não estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005.

APÊNDICE 12 – INGREDIENTES ATIVOS ANALISADOS, LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA RIOS CLASSE 2, N°. DE AMOSTRAS ANALISADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01 E RT02 E RESPECTIVOS PERCENTUAIS DE VIOLAÇÃO PARA A BACIA DO RIO TOLEDO- PR, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005.

continua.

| Ingrediente ativo | Limite µg/l * | RT01 | | | RT01 | | |
|-------------------------------|---------------|------|-----|----|------|-----|---|
| | | N.A | N.V | % | N.A | N.V | % |
| 1. 1,3-dimetil-2 nitrobenzeno | - | 14 | 0 | 0 | 22 | 0 | 0 |
| 2. 2,4,6-triclorofenol | - | 14 | 0 | 0 | 22 | 0 | 0 |
| 3. aldrin | 0,005 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 4. BHC | - | 14 | 0 | 0 | 22 | 0 | 0 |
| 5. clordano | 0,04 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 6. DDT | 0,002 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 7. Dicofol | - | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 8. Dieldrin | 0,005 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 9. Endossulfan I | 0,056 (A) | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 10. Endossulfan II | | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 11. Endossulfan Sulfato de | | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 12. Endrin | 0,004 | 17 | 2 | 11 | 25 | 1 | 4 |
| 13. Heptachlor | 0,01 (B) | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 14. Heptachlor epoxide | | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 15. Hexaclorobenzeno | 0,0065 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 16. Lindane | 0,02 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 17. Metoxicloro | 0,03 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 18. Nonacloro | - | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 19. Clorpirifós | - | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 20. Diclorvos | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 21. Dimetoato | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 22. Dissulfoton | - | 14 | 0 | 0 | 22 | 0 | 0 |
| 23. Malation | 0,1 | 3 | 0 | 0 | 13 | 0 | 0 |
| 24. Metamidofos | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 25. Monocrotofós | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 26. Paration Etil | 0,04 | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 27. Paration Metil | 0,04 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 |
| 28. Triclorfon | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 29. Ametrina | - | 19 | 0 | 0 | 26 | 0 | 0 |
| 30. Atrazina | 2 | 19 | 0 | 0 | 26 | 0 | 0 |
| 31. Simazina | 2 | 19 | 0 | 0 | 26 | 0 | 0 |
| 32. cipermetrina | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 33. permetrina | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 34. Deltametrona | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 35. molinato | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 36. propanil, | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 37. pendimentalina | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 38. trifluralina | 0,2 | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 39. alaclor | 20 | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 40. metolacoloro. | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 41. 2,4D | 10 | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 42. Bentazona | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |

APÊNDICE 12 – INGREDIENTES ATIVOS, LIMITE DA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 PARA RIOS CLASSE 2, N°. DE AMOSTRAS ANALISADAS NAS ESTAÇÕES DE COLETA RT01 E RT02 E RESPECTIVOS PERCENTUAIS DE VIOLAÇÃO PARA A BACIA DO RIO TOLEDO-PR, NO PERÍODO DE OUTUBRO DE 2003 A JUNHO DE 2005. conclusão.

| Ingrediente ativo | Limite µg/l * | RT01 | | | RT01 | | |
|---------------------|---------------|------|-----|---|------|-----|---|
| | | N.A | N.V | % | N.A | N.V | % |
| 43. Pentaclorofenol | 0,009 | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 44. Glifosato | 65 | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 45. AMPA | - | 3 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |

* CONAMA 357/2005 ;

(A) - Σ de α + β + sulfato de endossulfan.

(B) - Σ de heptacloro epóxido + heptacloro.

N.A – n° de amostras .

N.V - n° de violações. % de violações.